Synthese und Eigenschaften monomerer und axial polymerisierter Phthalocyaninatoeisen(II/III)- und Phthalocyaninatoruthenium(II)-Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Uwe S. Keppeler
aus Lichtenstein

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546522_0002

Synthese und Eigenschaften monomerer und axial polymerisierter Phthalocyaninatoeisen(II/III)- und Phthalocyaninatoruthenium(II)-Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Uwe S. Keppeler
aus Lichtenstein

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 28. August 1985

Dekan : Prof. Dr. K.-A. Kovar

1. Berichterstatter : Prof. Dr. M. Hanack

2. Berichterstatter : Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung und sein Interesse danke.

Meinen Eltern,

Edeltraud und Michael

INHALTSVERZEICHNIS

1. THEORETISCHER TEIL 1

1.1. Einleitung 1

1.2. Elektrische Leitfähigkeit 3

1.3. Klassifizierung Organischer Leiter 6

1.4. Metallorganische Polymere auf der Basis von Phthalocyaninen und anderen makrocyclischen Metallkomplexen 7

1.5. Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters 16

2. PHTHALOCYANINE 24

2.1. Synthese 24

2.2. Struktur 27

2.3. Chemische und physikalische Eigenschaften, Anwendungen 29

3. AUFGABENSTELLUNG 31

4. ERGEBNISSE 34

4.1. Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninatoeisen(II) (10) und Phthalocyaninatoruthenium(II) (11) 34

4.2. Axial koordinierte Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe 43

4.3. Monomere und polymere Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axiale Liganden 45

4.3.1. Vorbemerkungen 45

4.3.2. Synthese der Isocyanidliganden 20a-20d 46

4.3.3. Synthese von 2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid (22).. 48

4.3.4. Mit den einzähnigen Isocyaniden t-Butylisocyanid, Cyclohexylisocyanid, Phenylisocyanid, 2,6-Dimethylphenylisocyanid und 2,3,5,6-Tetraphenylisocyanid bisaxial koordinierte Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe $PcM(RNC)_2$ 49
4.3.4.1. Synthese 49
4.3.4.2. ^{1}H-NMR-Spektroskopie 50
4.3.4.3. ^{13}C-NMR-Spektroskopie 58
4.3.4.4. IR- und FIR-Spektroskopie 65
4.3.4.5. UV/VIS-Spektroskopie 73
4.3.4.6. Thermische Analyse 75
4.3.4.7. Massenspektroskopie 78
4.3.4.8. ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie 79
4.3.5. Bemerkungen zur Pentakoordination an PcM-Verbindungen 83
4.3.6. Monomere und polymere Phthalocyaninatoeisen(II) und -ruthenium(II)-Komplexe mit 2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol (Me_4dib) und 2,3,5,6-Tetrachlordiisocyanobenzol (Cl_4dib) als axiale Liganden 88
4.3.6.1. Synthese und ^{1}H-NMR-Spektroskopie 88
4.3.6.2. Thermische Analyse 99
4.3.6.3. IR-Spektroskopie 101
4.3.6.4. UV/VIS-Spektroskopie 106
4.3.6.5. Röntgenbeugung und ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie 107
4.3.7. Monomere und polymere Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe mit 4,4'-Diisocyanobiphenyl (dibph) als axialer Ligand 110
4.3.7.1. Vorbemerkungen 110
4.3.7.2. Synthese und Charakterisierung 111

4.4. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit neutralen Cyaniden 115
4.4.1. Vorbemerkungen 115
4.4.2. Synthese und Charakterisierung monomerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe $PcRu(RCN)_2$ mit Acetonitril und Benzonitril 115
4.4.3. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Dicyanobenzol (dcb) als axialer Ligand 120
4.5. Synthese und Charakterisierung von Bis(4-Cyano-isocyanobenzol)phthalocyaninatoeisen(II) (40) 127
4.6. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit heterocyclischen N-Donorliganden 129
4.6.1. Vorbemerkungen 129
4.6.2. Synthese und ^{1}H-NMR-Spektroskopie 129
4.4.3. IR-Spektroskopie und thermische Analyse 134
4.7. Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit Schwefelliganden 139
4.8. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Ethylendiamin (en) als axialer Ligand 144
4.8.1. Vorbemerkungen 144
4.8.2. Synthese und Charakterisierung 145
4.9. Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe mit anionischen Liganden 148
4.10. Thiocyanathaltige Phthalocyaninatoeisen(III)-Komplexe 151

5. DOTIERUNGSVERSUCHE 157
5.1. Vorbemerkungen 157

5.2. Chemische Dotierung 158
5.3. Elektrochemische Dotierung 171

6. GLEICHSTROMDUNKELLEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN 173
6.1. Vorbemerkungen 173
6.2. Meßmethodik 174
6.3. Meßergebnisse der undotierten Verbindungen und Diskussion 177
6.4. Meßergebnisse der dotierten Verbindungen und Diskussion 181
6.5. Schlußbemerkungen 193

7. ZUSAMMENFASSUNG 195

8. EXPERIMENTELLER TEIL 199
8.1. Vorbemerkungen 199
8.2. Ausgangsverbindungen 203
8.3. Synthese der Phthalocyaninatometall(II)-Stammkörper 203
8.4. Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axiale Liganden 205
8.5. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Cyaniden als axiale Liganden 224
8.6. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit heterocyclischen N-Donorliganden 227
8.7. Bis(1,4-dithian)phthalocyaninatoeisen(II) (45) 230
8.8. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Ethylendiamin (en) als axialer Ligand 231
8.9. Bis(bis-triphenylphosphiniminium)[bis-cyano-(phthalocyaninato)ruthenium(II)] (48b) und Bis(bis-triphenylphosphiniminium)[phthalocyaninato(bis-

thiocyaninato)ruthenium(II)] (49) 232
8.10. Phthalocyaninato(μ-thiocyaninato)eisen(III) (52) ... 233
8.11. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Iod-Dotierung der Polymeren 30a, 31a, 32, 35a, 39, 43, 44, 53 und 54 . 234
9. LITERATUR UND ANMERKUNGEN 236

ABKÜRZUNGEN:

Ar	Aromat
BEDTTTF	Bis(ethylendithiotetrathiafulvalen)
bpy	Bipyridin
Cl_4dib	2,3,5,6-Tetrachlordiisocyanobenzol
CT	Charge-Transfer
c-hx	Cyclohexyl
c-hxNC	Cyclohexylisocyanid
cib	4-Cyanoisocyanobenzol
Cl_4phNC	2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid
d	Dublett
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dcb	1,4-Dicyanobenzol
dib	1,4-Diisocyanobenzol
dibph	4,4'-Diisocyanobiphenyl
dmgH	Dimethylglyoximato
dmso	Dimethylsulfoxid
dt	Dithian
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
DTHQ	1,4-Benzoldithiol
E_a	Aktivierungsenergie
EFG	elektrischer Feldgradient
en	Ethylendiamin
EtOH	Ethanol
ΔE_Q	Quadrupolaufspaltung
FD	Felddesorption
FT	Fourier-Transform

HAc	Essigsäure
Fp.	Festpunkt,Schmelzpunkt
Hp	Hemiporphyrazinato
L	Ligand
Lsm	Lösungsmittel
M	Metall
Mac	Makrocyclus
m	mittel (Intensität im IR/FIR)
m	Multiplett (im NMR)
Δm	Massenverlust
Me_4dib	2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol
Me_2phNC	2,6-Dimethylphenylisocyanid
Nc	Naphthalocyaninato
NMP^+	N-Methylphenazinium
NPS	Natriumnitroprussid
OEP	Octaethylporphyrinato
Pa	Pascal (1 Pa = 0.0075 Torr)
Pc	Phthalocyaninato
PcFe	Phthalocyaninatoeisen(II)
PcRu	Phthalocyaninatoruthenium(II)
ph	Phenyl
phCN	Benzonitril
phNC	Phenylisocyanid
PNP^+	Bis-triphenylphosphiniminium
PPc	Polyphthalocyaninato
py	Pyridin
pyz	Pyrazin
R_mPcFe	PcFe-Derivat mit m Substituenten R am Pc Ring
RT	Raumtemperatur

S	Siemens (Ohm^{-1})
s	Singulett
sh	Schulter
st	stark
T	Temperatur
t	Triplett
taa^{2-}	Dibenzotetraaza[14]annulenato
TBP	Tetrabenzoporphyrinato
TBA^{+}	Tetra-n-butylammonium
t-bu	tert.-Butyl
t-buNC	t-Butylisocyanid
TEA^{+}	Tetraethylammonium
TG	Thermogravimetrie
th	Thianthren
tht	Tetrahydrothiophen
TIM	2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclo-tetradecatetra-1,3,8,10-en
TMP	5,10,15,20-Tetramethylporphinato
TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TPP	Tetraphenylporphinato
TTF	Tetrathiafulvalen
tz	s-Tetrazin
w	schwach

1. THEORETISCHER TEIL

1.1. EINLEITUNG

Die industrielle Produktion von synthetischen Polymeren hat sich in den letzten dreißig Jahren um mehr als das zwanzigfache gesteigert. Besonders die Faktoren niedrige Synthesekosten, leichte Verarbeitbarkeit bei niederen Temperaturen, einfache Formgebung, niedriges spezifisches Gewicht und gute Korrosionsbeständigkeit von makromolekularen Kunststoffen führten zu einer immer stärkeren Verdrängung der natürlichen Werkstoffe. Organische Polymere und Kunststoffe sind im allgemeinen Isolatoren[1,2]. Daher war die Eigenschaft der elektrischen Leitfähigkeit in Kombination mit hohem mechanischem Niveau und Kaltverformbarkeit bisher den metallischen Werkstoffen vorbehalten und konnte noch von keinem organischen Material erreicht werden. Nachteil der elektrisch leitfähigen metallischen Werkstoffe z.B. ist deren hohes spezifisches Gewicht.

Die industrielle Erzeugung leitfähiger Kunststoffe beruht bisher auf der Zumischung hochleitender Substanzen wie Leitfähigkeitsruß, Graphit, Kohlefasern, Metallpulver, -fasern oder -flakes zu den isolierenden Kunststoffen[2-9]. Durch die großen Mengen an einzuarbeitendem Füllstoff ist der Gewinn der Leitfähigkeit jedoch nur durch den Verlust der guten mechanischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften der polymeren Kunststoffe zu erreichen. Der Gewichtsvorteil verliert erheblich an Bedeutung. Es besteht daher ein starkes industrielles Interesse zum einen an hochleitenden Verbindungen mit besseren Einarbeitungsverhalten, zum anderen an Stoffen, die neben den Kunststoffeigenschaften,

durch ihre molekulare Struktur von sich aus bereits eine hohe Eigenleitfähigkeit (intrinsische Leitfähigkeit) aufweisen[8-11]. Solche synthetischen Metalle (synthetische Leiter) erschließen vollkommen neue Anwendungsgebiete. Neben dem Bereich der elektromagnetischen und elektrostatischen Abschirmung[12], der Energieerzeugung[4,12-15] und -speicherung[16-18] oder in der Katalyse[19], ist auch die Verwendung solcher Materialien als nichtkorrodierendes Elektrodenmaterial[20], Bildspeicher (Videoplatten)[21], Halbleiterbauelemente[13b,14,22] oder gar als molekularer Computer denkbar[23].

Seit geraumer Zeit besteht auch in der Grundlagenforschung ein wachsendes Interesse an der Klärung der Struktur-Leitfähigkeitsbeziehung in derartigen Verbindungen[24]. Die bei solchen Stoffen als Konsequenz ihres molekularen Aufbaus in Form von Ketten oder Stapeln zu erwartende Anisotropie der optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften bietet eine ideale Möglichkeit zum Studium, von nur in eindimensionalen Strukturen beobachtbaren Phänomenen[25,26].

Die Forschungstätigkeit von Chemikern und Physikern wurde ab 1964 von der durch Little postulierten Existenz organischer Hochtemperatursupraleiter stimuliert. Sein Strukturkonzept beruht auf linearen Polymeren mit konjugierten Doppelbindungen in der Hauptkette und stark polarisierbaren Seitenketten[27]. Die Supraleitfähigkeit sollte über einen Excitonenmechanismus erklärbar sein[28,29]. Dieses Modell konnte bis heute präperativ nicht verwirklicht werden.

Die kurz aufeinander folgenden Synthesen organischer Verbindungen mit metallischem Leitfähigkeitsverhalten (1973: TTF/TCNQ[30];

1977: dotiertes Polyacetylen[31]) führten jedoch zu einer starken Expansion auf diesem Gebiet. Schließlich konnte 1980 mit $(TMTSF)_2PF_6$ der erste organische Supraleiter gefunden werden[32]. Zwischenzeitlich sind eine Reihe von Verbindungen des Typs $(TMTSF)_2X$ X = PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, TaF_6^-, ReO_4^-, ClO_4^-, FSO_3^- [34-36] und $(BEDT\text{-}TTF)_4(ReO_4)_2$ [37] bekannt, allerdings konnte bisher die Sprungtemperatur nicht über 3 K gesteigert werden[35].

1.2. Elektrische Leitfähigkeit[38-40]

Die spezifische elektrische Dunkelleitfähigkeit σ^* eines Festkörpers ist als der Kehrwert des spezifischen Widerstandes

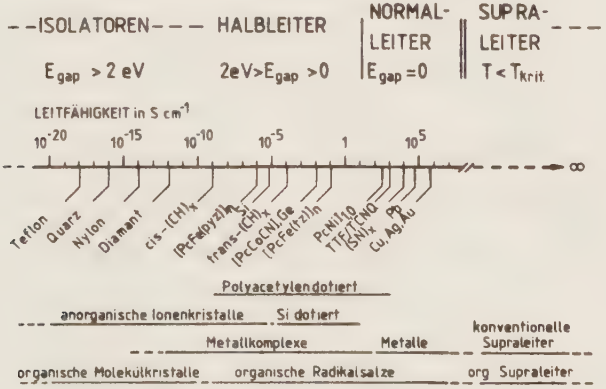


Abb. 1: Elektrische Leitfähigkeit ausgewählter Materialien bei Raumtemperatur.

---

* Aus Vereinfachungsgründen wird im folgenden für die spezifische elektrische Dunkelleitfähigkeit [$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$] bzw. [$S\cdot cm^{-1}$] die Bezeichnung Leitfähigkeit verwendet.

definiert und gibt den Gesamtladungstransport pro Einheitsfläche und Einheit des angelegten Feldes an.

Entsprechend ihren spezifischen Leitfähigkeiten lassen sich alle bekannten Materialien in einer der folgenden Klassen einteilen.

- Isolatoren ($\sigma < 10^{-10}$ S·cm^{-1})
- Halbleiter ($10^{-10} < \sigma < 10^{2}$ S·cm^{-1})
- Metallische Leiter ($\sigma > 10^{2}$ S·cm^{-1})
- Supraleiter ($\sigma > 10^{20}$ S·cm^{-1}).

Aufgrund der Forschungsergebnisse der letzten zwanzig Jahren kann heutzutage mit organischen Materialien der ganze Bereich der elektrischen Leitfähigkeitsskala abgedeckt werden (Siehe Abb. 1). Der Transport der elektrischen Ladung kann sowohl durch Ionen als auch durch Elektronen erfolgen. Für die Ionenleitung ist die Kopplung von Ladungs- und Massentransport charkteristisch und wird vor allem in flüssiger Phase (Salzschmelzen, Elektrolytlösungen) beobachtet. Es lassen sich aber auch in Festkörpern Ionenleitungsmechanismen, sogar an hochohmigen Polymeren wie PVC oder PAN nachweisen[41].

Im allgemeinen jedoch sind in Festkörpern elektronische Ladungsträger (d.h. Elektronen und/oder positive "Löcher") für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich. Dies kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$\sigma = \Sigma [\, z_i \cdot e \cdot n_i \cdot \mu_i \,]$$

$z_i \cdot e$ Ladung der freien Ladungsträger

μ_i Beweglichkeit

n_i Anzahl der Ladungsträger

Der Mechanismus der zum Transport von Ladungsträgern in hochgeordneten Festkörpern führt wird im wesentlichen anhand eines Tunnel-, Hopping- oder Bändermodells[42-44] diskutiert. Für eine ausführliche Beschreibung dieser Modelle sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.

Anhand dieser Modelle läßt sich auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit erklären. Während bei metallischen Leitern die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt ($d\sigma/dT < 0$; negativer Temperaturkoeffizient) (Siehe Abb. 2a), nimmt sie bei Halbleitern (und auch bei allen Ionenleitern) mit der Temperatur zu ($d\sigma/dT > 0$; positiver Temperaturkoeffizient) (Siehe Abb. 2b).

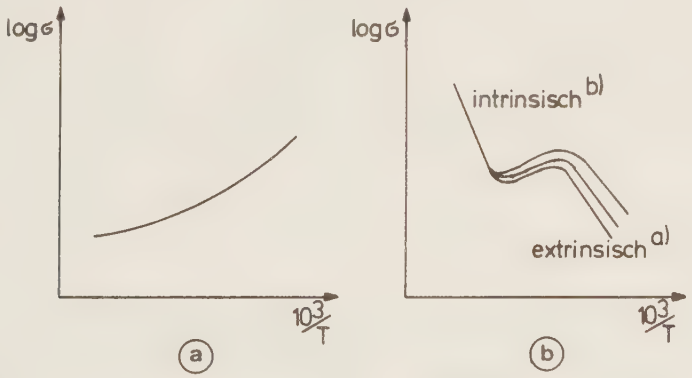


Abb. 2: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit a) bei Metallen und b) bei Halbleitern.

---

a) Werden Ladungsträger aus einem Akzeptor- bzw. Donorniveau in das Leitungsband angeregt, spricht man von einem extrinsischen Leitungsmechanismus.

b) Werden Ladungsträger aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, spricht man von einem intrinsischen Leitungsmechanismus.

Der intrinsische Leitungsmechanismus in einem Halbleiter ist außerordentlich empfindlich gegenüber Störungen im Gitteraufbau. Die Dotierung eines Halbleiters (sowohl gezielte als auch zufällige) führt zu einer starken Veränderung des Temperaturverhaltens der Leitfähigkeit (Siehe Abb. 2b). Je nachdem ob im betrachteten Temperaturbereich die überwiegende Anzahl der Ladungsträger durch einen intrinsischen oder einen extrinsischen Leitungsmechanismus erzeugt wird, wird dem Halbleiter entsprechendes Leitungsverhalten zugeordnet. Beide Prozesse unterliegen einer thermischen Aktivierung.

In der Nähe des absoluten Nullpunkts kann, unterhalb einer bestimmten Temperatur (Sprungtemperatur T_S), die Aufhebung des ohmschen Widerstands zu einem plötzlichen Leitfähigkeitsanstieg führen. Dieses Phänomen der Supraleitung[45-48] läßt sich mit der BCS-Theorie von Bardeen, Cooper und Schriefer erklären[49].

1.3. Klassifizierung Organischer Leiter

Im Hinblick auf Struktur-Leitfähigkeitsbetrachtungen erscheint aus der Sicht des überwiegend präperativ arbeitenden Chemikers eine Einteilung organisch leitender Materialien nach strukturellen Kriterien am zweckmäßigsten:

a - Konjugierte Polyene,
z.B. Polyacetylen[31,50,51], Polydiacetylen[52], Polydianiline, Poly(p-phenylen)[53], Poly(p-phenylensulfid)[54], Polyheterocyclen (Polypyrrol[55], Polythiophen[56], Polyisothionaphthalin[57]), Polyacene, Pyropolymere.

b - Charge-Transfer-Komplexe, Radikalkationensalze, Radikalanionensalze,
z.B. TTF·TCNQ[30,58,59], $(TMTSF)_2PF_6$[32], NMP^+TCNQ^- [60].

c - Metallorganische Polymere mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung oder mit Metall-Ligand-Metall-Verknüpfung
z.B. $M(S_2C_4N_2)$[61] oder Polyferrocen-Derivate[62].

d - Anorganische Verbindungen,
z.B. $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 2.6\ H_2O$[67-65], $(SN)_x$[66,67].

Für eine ausführliche Diskussion der Verbindungstypen a,b und d sei auf eine Vielzahl neuerer Übersichtsartikel[68-88], Konferenzberichte[89-98], Monographien[99-118] und die dort zitierte Literatur verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit soll im folgenden Kapitel lediglich auf die Verbindungsklasse c näher eingegangen werden. Hierbei werden lediglich die für diese Arbeit relevanten Vertreter dieser Gruppe behandelt.

1.4. Metallorganische Polymere auf der Basis von Phthalocyaninen und anderen Makrocyclen

Makrocyclische Metallkomplexe lassen sich im wesentlichen in drei Strukturtypen aufteilen:

- Flächenpolymerisierte makrocyclische Metallkomplexe
- Stapelförmig angeordnete makrocyclische Metallkomplexe mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung
- Axial überbrückte makrocyclische Metallkomplexe.

Eine Flächenpolymerisation des planaren Phthalocyaninsystems (Siehe Abb. 3) führt vermutlich als Folge des ausgedehnten π-Systems, im Vergleich zu den monomeren Metallphthalocyaninen, zu einem Anstieg der Leitfähigkeiten auf bis zu 10^{-1} S·cm^{-1} für PPcCu[119-122]. Je nach Darstellungsmethode der Polymeren streuen die Leitfähigkeitswerte jedoch über einen Bereich von bis zu acht Größenordnungen.

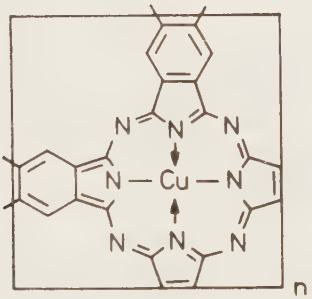


Abb 3: Strukturvorschlag für flächenpolymerisiertes Metallphthalocyanin (PPcCu).

Die meisten Metallphthalocyanine kristallisieren, ebenso wie das metallfreie Phthalocyanin, in einer stapelförmig versetzten Anordnung[123] (Abb. 4a).

Sowohl Einkristall- wie Pulverleitfähigkeiten von PcM bzw. PcH_2 liegen in der β-Modifikation mit Ausnahme von β-PcMn[124,125] im Bereich von Isolatoren (10^{-10}-10^{-15} S·cm^{-1})[126,127]. Die vereinzelt in Veröffentlichungen beschriebenen höheren Leitfähigkeiten von PcM in der α-Modifikation[124] scheinen auf extrinsischen Effekten zu beruhen[127].

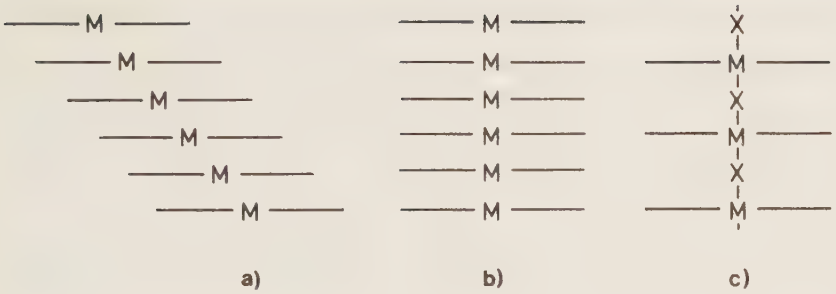


Abb. 4: Eindimensionale Anordnungen planarer Metallmakrocyclen
M = Metall, | | = Makrocyclus, X = Brückenatom.

Als bisher einziges Metallphthalocyanin bildet Phthalocyaninatoblei in seiner monoklinen Modifikation Molekülstapel aus (Abb. 5a), bei denen die Stapelachse entsprechend Abb. 4b mit der

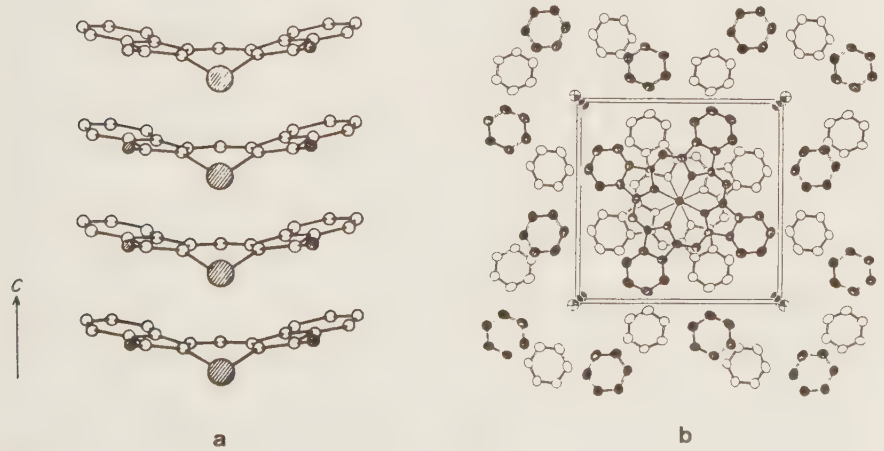


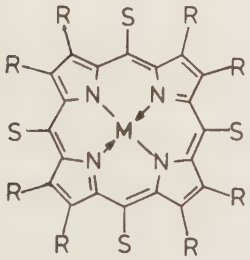
Abb 5: a) Stapelanordnung von PcPb (monoklin, Seitenansicht).
b) Blick entlang der c-Achse auf die Elementarzelle von $PcNiI_{1.0}$.

Molekülachse zusammenfällt. Die entlang dieser Stapelachse bestimmte Leitfähigkeit zeigt eine typische metallische Temperaturcharakteristik und einen vergleichsweise hohen Raumtemperaturwert von ca. 10^{-4} $S \cdot cm^{-1}$ [128]. Dies wird auf eine Metall-Metall-Wechselwirkung zurückgeführt. Eine mit Abb. 4a vergleichbare trikline Modifikation ist dagegen ein Isolator[127].

Dieselbe lineare Stapelanordnung entsprechend Abb. 4b wird bei der Umsetzung von PcM mit Halogenen erhalten [129,130].
Im $PcNiI_{1.0}$ (Abb. 5b) liegt das Iod in Form von I_3^--Polyanionen vor, die als fehlgeordnete Ketten in den Ecken der Elementarzelle parallel zu den PcNi-Stapeln angeordnet sind. Die Umsetzung von PcNi mit Iod führt demnach lediglich zu einer partiellen Oxidation des Metallmakrocyclus entsprechend der Formulierung $(PcNiI)^{0.33+}$ $(I_3^-)_{0.33}$.
Die unvollständige Ladungsübertragung vom Donormolekül (Pc-Derivat) zum Oxidationsmittel führt zu hochleitenden Verbindungen mit metallischer Leitungscharakteristik. Bei Temperaturen unterhalb 100 K ist ein Leiter-Halbleiter-Übergang zu beobachten, der möglicherweise einer Peierls-Verzerrung zuzuordnen ist. Die mit 1000 $S \cdot cm^{-1}$ höchsten Raumtemperaturleitfähigkeiten wurden an $PcNiI_{1.0}$-Einkristallen parallel zur Stapelachse gemessen[129b,c].

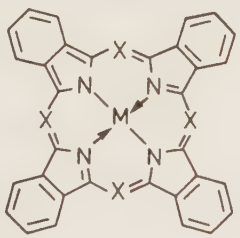
Hochleitende Verbindungen gleicher Struktur werden auch bei der Dotierung anderer planarer metallmakrocyclischer Systeme, wie Tetrabenzoporphyrine (TBPM)[131], Oktamethyltetrabenzoporphyrine (OMTP)[132] Tetramethylporphine (TMPM)[133], Oktaethylporphine (OEPM)[134], Dihydrodibenzotetraaza[14]annulen (taaM) [135-138] und Glyoximato-Komplexe ($(dmgH)_2M$)[139] (Vergl. Abb. 6) erhalten.

Der Grund für die hohe Leitfähigkeit dieser dotierten Verbindungen ist noch nicht vollständig geklärt. Es scheint jedoch, daß einerseits eine stapelförmige Anordnung entsprechend Abb. 4b mit genügend kleinen Abständen, die eine intermolekulare Wechselwirkung erlauben, andererseits die partielle Oxidation (unvollständiger Ladungsaustausch) des Metallmakrocyclus durch das Oxidationsmittel, notwendige Voraussetzungen für hohe Leitfähigkeiten sind. Die Tatsache, daß selbst im metallfreien Makrocyclus

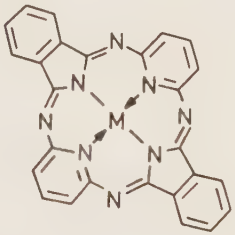


Porphine: R = H
S = H PM
S = CH_3 TMPM
S = C_6H_5 TPPM

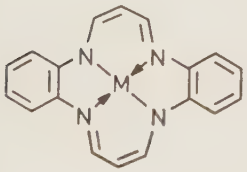
Porphyrine: S = H
R = C_2H_5 OEPM



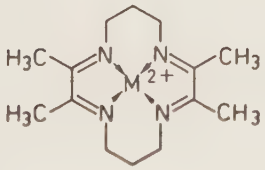
X = N PcM
X = CH TBPM



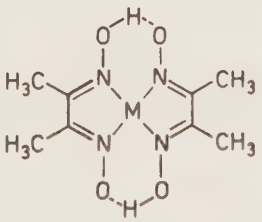
HpM



taaM



$[MTIM]^{2+}$



$(dmgH)_2M$

Abb. 6: Beispiele für makrocyclische Metallkomplexe zur Synthese von leitfähigen Verbindungen.

dieselben Effekte gefunden wurden, sprechen ebenso wie theoretische Abhandlungen[140-142] für einen Ladungstransport durch direkte π-π-Überlappung der Makrocyclen. In $TBPNiI_{1.0}$ werden zusätzlich Metall-Metall-Wechselwirkungen diskutiert[131,142].

Neuere Berechnungen der Bandstruktur solcher Verbindungen deuten darauf hin, daß in Abhängigkeit vom Zentralmetall eine Oxidation entweder am Makrocyclus oder Metall stattfindet[142].

Die Umsetzung von TMPNi mit TCNQ als Elektronenakzeptor führt zu (TMPNi)·(TCNQ), das jedoch in Stapeln alternierend angeordneter TMPNi- und TCNQ-Einheiten kristallisiert (DADA-Stapel)[133b]. Die geringe Leitfähigkeit dieser Verbindungen zeigt, daß für makrocyclische Metallkomplexe als Donormolekül das gleiche Strukturprinzip gilt wie für die klassischen CT-Komplexe[73]. Gute elektrische Leitfähigkeit ist nur zu erreichen, wenn Donor- und/oder Akzeptormolekül in getrennten Stapeln vorliegen.

Die für hohe Leitfähigkeiten notwendige Kolumnarstruktur wurde in all den bisher aufgeführten Systemen mehr oder weniger zufällig, gesteuert durch intermolekulare Wechselwirkungen und Gitterkräfte, gebildet. Unter welchen Voraussetzungen also die gewünschte Stapelstruktur zustande kommt, hängt von der Kristallisation und nicht von der elektronischen Struktur des einzelnen Moleküls ab[143].

Eine gezielte Kontrolle der Molekülarchitektur ist dagegen durch die Verknüpfung der Zentralatome durch kurze Brückenliganden möglich (Siehe Abb. 4c und Abb. 7).

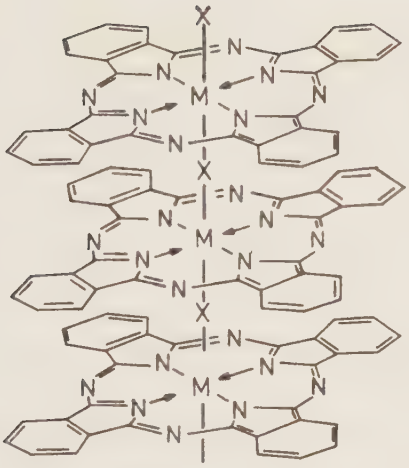


Abb. 7: Struktur polymerer überbrückter Phthalocyaninato-metallkomplexe $[PcMX]_n$.

$M = Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, X = O^{2-}$

$M = Ge^{4+}, X = S^{2-}$

$M = Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Cr^{3+}, X = F^-$

Mit den Phthalocyaninatometalloxanen $[PcMO]_n$ M = Si, Ge, Sn wurden 1962 von KENNEY erste Beispiele dieses Strukturtyps synthetisiert[144]. Die darauffolgenden ausführlichen Untersuchungen wurden von der Arbeitsgruppe von MARKS durchgeführt[145-151]. Durch den Verlust des M-M-Kontakts beim Einbau solcher Brücken (Elektronenfallen) ergaben die von WÖHRLE erstmalig durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen lediglich Werte zwischen 10^{-7} bis 10^{-10} $S \cdot cm^{-1}$ [152].

Durch partielle Oxidation dieser Systeme mit verschiedenen Akkzeptoren konnte MARKS stabile polykristalline Verbindungen erhalten[153-156]. Die bis zu 10^7fache Leitfähigkeitssteigerung läßt sich wieder durch π-π-Wechselwirkung der Makrocyclen erklären. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen[141,142,157] ist daher auch eine Abnahme der Leitfähigkeit der Polymeren in der Reihenfolge Si-Ge-Sn zu beobachten; der gleiche Effekt wird beim Einbau längerer Brückenliganden vom Typ O-R-O gefunden[156].

Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten in die Peripherie des Phthalocyaninrings konnten die Polymeren $[(t\text{-bu})_4PcMO]_n$ M = Si, Ge erhalten werden, die eine hohe Löslichkeit in üblichen organischen Lösungsmitteln aufweisen[158-160]. Dies ermöglicht sowohl eine heterogene (z.B. in Suspension) als auch eine homogene Dotierung. Unabhängig von der Dotierungsmethode konnten für $[(t\text{-bu})_4PcMO]_n$ M = Si, Ge Werte bis 10^{-3} S·cm^{-1} bzw. 10^{-4} S·cm^{-1} erreicht werden.

Bei polymeren Germoxanen $[PcGeX]_n$ mit den Schwefelliganden X = S, DTHQ führt Dotierung zu einer Spaltung der Metall-Schwefel-Bindung[161].

Auch die Verwendung von Fluoridionen als Brückenliganden führt zu Verbindungen mit gleichem Strukturprinzip. Eine Röntgenstrukturanalyse an $[PcGaF]_n$-Einkristallen zeigt eine vollkommen lineare und symmetrische Anordnung des Fluoridions zwischen den Gallium-Atomen ($\sphericalangle$ Ga-F-Ga 180°; d Ga-F 193.6 pm).

Alle Fluormetallphthalocyanine $[PcMF]_n$ (M = Al, Ga, In, Cr) sind mit Iod dotierbar[162-165]. Umsetzungen mit $NOBF_4$ bzw. $NOPF_6$[164] führen ebenfalls zu stabilen Verbindungen. Die höchsten Leit-

fähigkeiten konnten an polykristallinem $[PcAlFI_{3.4}]_n$ gemessen werden (σ_{RT} = 5 $S \cdot cm^{-1}$, E_A = 0.17 eV).

Die erst kürzlich synthetisierten Fluorometallnaphthalocyanine $[NcMF]_n$ (M = Al, Ga)[166] zeigen ähnliche Effekte.

Das Polygermoxan $[TBPGeO]_n$[167] mit TBP als Makrocyclus zeigt die gleichen elektrischen Eigenschaften wie dessen Phthalocyaninato-Analogon. Ein entsprechendes Polymer $[HpMO]_n$ M = Si, Ge mit dem nichtplanaren Makrocyclus Hemiporphyrazin zeigt dagegen nach Iod-Dotierung keinen signifikanten Anstieg der Leitfähigkeit. Gleichzeitig ist die Dotierung mit der Zerstörung der M-O-M-Bindung verbunden[168]. Weitere Hauptgruppen-Metalloxane mit den Makrocyclen TPP und Etioporphin[119,169] wurden bezüglich ihrer Transporteigenschaften bisher nur wenig untersucht.

Der Ersatz des vierwertigen Hauptgruppenzentralmetalls in $[PcMO]_n$ durch die vierwertigen Nebengruppenelemente Titan oder Vanadium führt zu einer monoklinen Stapelung von pentakoordinierten monomeren Einheiten (Abb. 8a)[170].

$[HpFeO]_n$ (Abb. 8b) ist das erste sauerstoffverbrückte Polymer mit einem Übergangsmetall[171]. Es läßt sich daher zwar strukturell (siehe Abb.8b), jedoch nicht unter elektronischen Gesichtspunkten mit Verbindungen mit Metallen der 4. Hauptgruppe vergleichen.

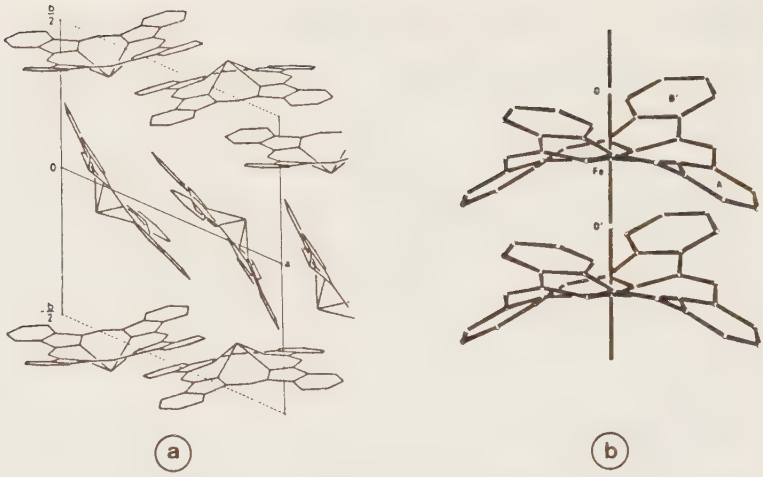


Abb. 8: a) Kristallstruktur der monoklinen Modifikation von PcTiO (Phase I).

b) Kristallstruktur von polymerem $[HpFeO]_n$.

In $[MacMX]_n$Verbindungen (für Mac = Pc vergl. Abb. 6) hat X also lediglich die Funktion, den Aufbau der eindimensionalen Phthalocyaninstapel zu erzwingen. Eine Metall-Metall-Wechselwirkung wie z.B. in PcPb ist aufgrund des durch den Einbau von X vergrößerten Abstands nicht zu erwarten. X selbst wirkt zusätzlich als "Elektronenfalle". Eine erhöhte Leitfähigkeit wird daher bei diesen Verbindungen erst nach Dotierung durch π-π-Wechselwirkung benachbarter Ringsysteme erreicht.

1.5. Konzept eines neuen eindimensionalen Leiters

Ein 1979 von HANACK, SEELIG und STRÄHLE vorgeschlagenes Konzept elektrisch leitender Strukturen[172,173] (Siehe Abb. 9) ist, gegenüber den in Kapitel 1.4. beschriebenen Strukturen, eine

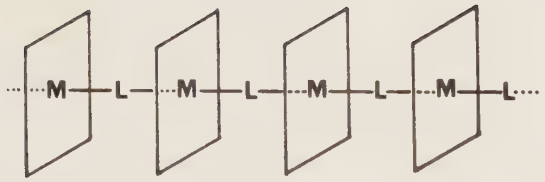


Abb. 9: Modell eines neuen eindimensionalen Leiters.

= planares vierzähniges Ligandensystem

M = Metall, das eine oktaedrische Koordination bevorzugt

L = linearer, zweizähniger Brückenligand mit durchkonjugiertem π-System

wesentliche Erweiterung und basiert auf der Vorstellung, daß sowohl Makrocyclus, Zentralmetall und Brückenligand einen Einfluß bezüglich der Ausbildung einer Bandstruktur ausüben.

Neben der starren Konformation ist für dieses Modell der baukastenartige Aufbau charakteristisch. Durch die drei voneinander unabhängigen Bauteile ist eine breite Variationsmöglichkeit für Metall, Makrocyclus und Brückenligand gegeben.

An das äquatoriale vierzähnige Ligandensystem werden neben der Planarität und einer möglichst hohen Symmetrie keine weiteren Anforderungen gestellt. Neben cyclischen Systemen wie Phthalocyanin-, Phorphin- und Tetraazaannulenderivaten kommen auch zweizähnige Chelatliganden wie Dimethyl- und Diphenylglyoxim (Vergl. Abb. 6) oder vier einzähnige Liganden (z.B. Isocyanideinheiten) in Frage.

Als Zentralmetall sind alle Metalle denkbar, bevorzugt jedoch Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe, die eine oktaedrische Hexakoordination anstreben und d-Orbitale besitzen.
Der starre lineare Brückenligand soll einerseits eine starke Bindung zum Metall ausbilden , um die Polymeren strukturell und chemisch zu stabilisieren, andererseits soll er ein durchkonjugiertes π-System enthalten, welches zur Ausbildung einer Bandstruktur entlang der zentralen Achse beiträgt.

Aufgrund des komplexen Zusammenhangs zwischen Struktur und Leitfähigkeit in polymeren Verbindungen ermöglicht dieses Modell durch systematische Variation dieser drei Strukturparameter, sowohl über theoretische Berechnungen, als auch experimentell, einen größeren Einblick bezüglich des Einflußes dieser einzelnen Parameter auf die elektronische Bandstruktur der resultierenden Polymeren zu erhalten. Vergleiche der experimentellen Befunde mit theoretischen Vorhersagen ermöglichen eine Modifizierung der Modellvorstellungen.

Dem Brückenligand L bzw. der Metall-Brückenligand-Bindung kommt im Rahmen dieses Konzepts besondere Bedeutung zu. Neben den elektronischen Verhältnissen im Brückenligand selbst, sollte vor allem der Bindungstyp des Brückenliganden eine mögliche Elektronenbeweglichkeit entlang der zentralen Metall-Ligand-Metall-Achse beeinflußen.

Je nach Art der Bindung zwischen Brückenligand und Zentralmetallatom lassen sich daher drei verschiedene Polymertypen unterscheiden (Siehe Abb. 10):

Polymertyp A: Zwei kovalente Bindungen

Polymertyp B: Zwei koordinative Bindungen

Polymertyp C: Eine kovalente, eine koordinative Bindung

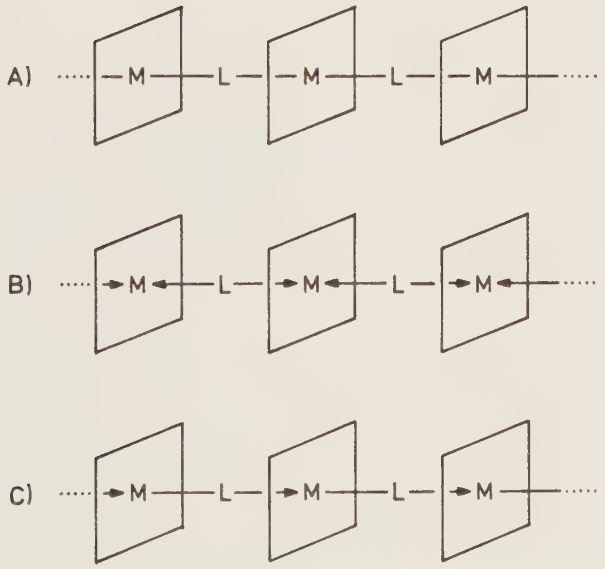


Abb. 10: Bindungsmöglichkeiten zwischen Brückenligand und Metall
— kovalente Bindung, → koordinative Bindung.

Die ersten Bandstrukturberechnungen auf der Basis dieses neuen Konzepts erfolgten für das Polymer $[PcMC_2]_n$ vom Bindungstyp A. Als Modellverbindung für das experimentell leichter zugängliche,

aber räumlich größere und damit aufwendiger zu berechnende Phthalocyaninsystem wurden jeweils die Tetraazaporphin (TAP)-komplexe gewählt (siehe Abb. 11).

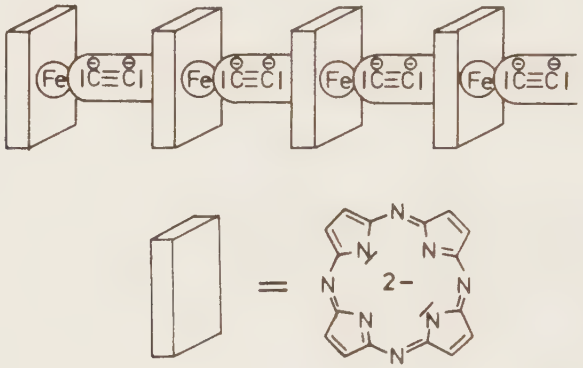


Abb. 11: $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$, Modellverbindung für EHMO-Berechnungen.

Spätere Vergleichsberechnungen zeigen, daß zumindest qualitativ die Aussagen für beide Systeme sehr gut miteinander übereinstimmen[174]. Als Resultat der Berechnung ergibt sich eine unerwartet starke Aufweitung der a_1-Kristallorbitale, die in erster Linie die π-Orbitale des Brückenliganden enthalten. Insbesondere das Kristallband $13a_1$, das sehr stark entlang der Polymerachse ...Fe-C_2-Fe-C_2...konzentriert ist, wird fast ausschließlich durch das d_z2-Orbital des Eisens und des sp-Hybridorbital des Brückenliganden gebildet. Die Elektronenpaare des Stickstoffs des Makrocyclus sind nur zu einem kleinen Teil am Aufbau dieses Orbitals beteiligt. Infolge der Überschneidung des Kristallorbitals $13a_1$ mit der Fermigrenze ist metallische Leitfähigkeit zu erwarten. Die partielle Besetzung des Leitfähigkeitsbandes wird lediglich

durch Bandüberlappung und nicht durch eine ungerade Elektronenanzahl verursacht. Da weder das π-Elektronensystem des Makrocyclus, noch eine Metall-d_π-Acetylen-p_π-Wechselwirkung nennenswert zur Leitfähigkeit des Polymers beiträgt, kann diese Bandstruktur (Abb. 12a) mit dem Begriff der klassischen π-Konjugation nicht erklärt werden.

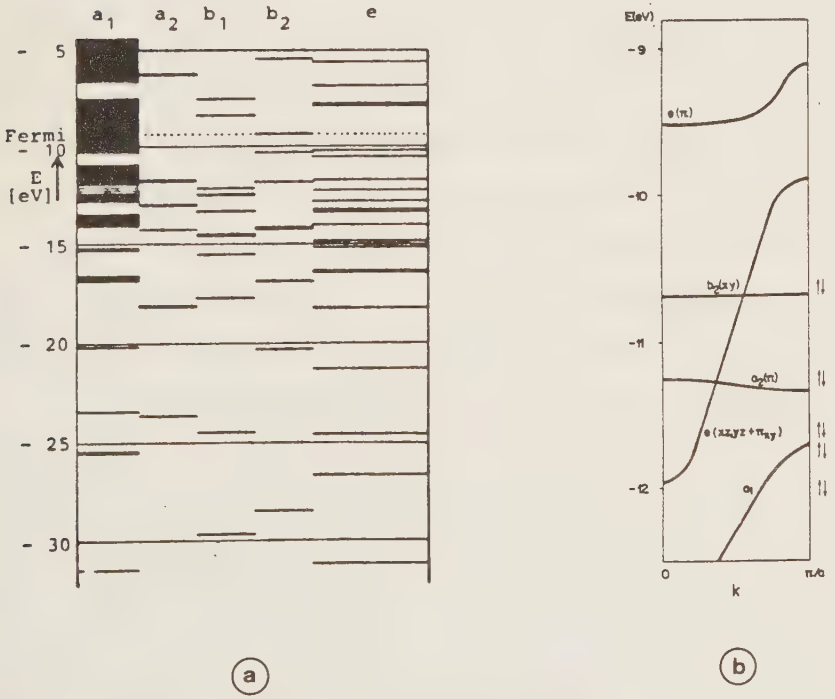


Abb. 12: Energiebandschema a) $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$
b) $PcFeC_2^{2-}$

Neuere (allerdings mit vielen vereinfachenden Annahmen versehene) Berechnungen kommen zwar zu im Detail anderen Bandstrukturen (Abb. 12b), widersprechen aber nicht der Beteiligung des Brücken-

liganden am Leitfähigkeitsmechanismus[142].

Die der Berechnung zugrunde liegende Verbindung $[PcFeC\equiv C]_n^{2-}$ + 2n Li^+ konnte bisher noch nicht verifiziert werden[175]. Schon bei der Synthese der Monomeren $Li_2[PcFe(C\equiv C\text{-}R)_2]$ n·THF (R = $-C(CH_3)_3$[175], $-C_6H_5$[176]) erwies sich die Eisen-Kohlenstoff-Bindung als äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich.
Durch die Verwendung von Hauptgruppenmetallen als Zentralmetall, die eine wesentlich höhere Stabilität bezüglich der M-C-σ-Bindung aufweisen, konnte eine Vielzahl von monomeren und polymeren Phthalocyaninato- ebenso wie Porphyrazinato- und Hemiporphyrazinato-Komplexen hergestellt werden[159,160,177-181]. Die bei allen Komplexen gefundene geringe Leitfähigkeit läßt sich durch das Fehlen energetisch niedriger d_z-Orbitale erklären[182].

Auch mit Carbodiimid-Dianion als Brückenligand gelang die Synthese eines Polymeren $[PcGe(N\equiv C\equiv N)]_n$, das, wie zu erwarten war, ebenfalls nur eine geringe Leitfähigkeit[183] aufweist.

Polymere vom Typ B mit zwei koordinativen Bindungen zwischen Ligand und Zentralmetall konnten durch eine nahezu beliebige Kombination der unsubstituierten bzw. substituierten Makrocyclen Phthalocyanin (Pc), Hemiporphyrazin (Hp), Tetraphenylporphin (TPP), Dihydrodibenzotetraaza[14]annulen (taa), 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecatetra-1,3,8,10-en (tim) und des Bisdimethylglyoxim $(dmgH)_2$ bzw. Bisdiphenylglyoxim $(dpgH)_2$ mit den Zentralmetallen Eisen, Ruthenium und Kobalt und den neutralen Liganden Pyrazin (pyz), s-Tetrazin (tz), unsubstituiertes und substituiertes 4,4'-Bipyridin (bpy), 4,4'-Bipyridyl-

acetylen (bipyac), 1,4-Diisocyanobenzol (dib), 4-Cyanopyridin (4-pyCN), 4-Isocyanopyridin (4-pyNC) und 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (dabco) erhalten werden[184,185].

Mit Cyanid (CN^-) als Brückenligand läßt sich der dritte mögliche Bindungstyp (Typ C) realisieren[186]. Von den bisher synthetisierten μ-Cyano-Polymeren (Tab. 1) zeigt $[PcCoCN]_n$ die höchste Leitfähigkeit[186b].

Tab. 1: Leitfähigkeit polymerer, makrocyclischer μ-Cyano-Metallkomplexe.

Verbindung	σ_{RT} [$S \cdot cm^{-1}$]	
$[PcCrCN]_n$	$3 \cdot 10^{-6}$	a)
$[PcMnCN]_n$	$1 \cdot 10^{-5}$	a)
$[PcFeCN]_n$	$6 \cdot 10^{-3}$	b)
$[PcCoCN]_n$	$2 \cdot 10^{-2}$	b)
$[PcRhCN]_n$	$1 \cdot 10^{-4}$	b)
$[TBPCoCN]_n$	$2 \cdot 10^{-2}$	b)

a) Zwei-Punkt-Messung

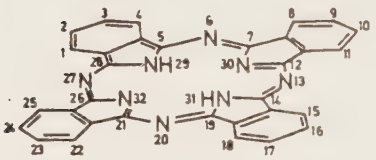
b) Vier-Punkt-Messung

Auffallend ist der kontinuierliche Abfall der Leitfähigkeit beim Gang nach links bzw. zu den entsprechenden Homologen im Periodensystem. Extended-Hückel-Berechnungen der Energiebandstruktur von μ-Cyanotetraazaporphinatometall(II) als Modellsubstanz[174,187] konnten diese Kontinuität nicht bestätigen. Andere Berechnungen sagen sogar einen umgekehrten Effekt voraus[142].

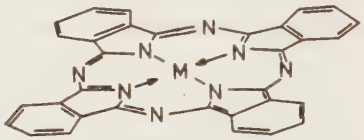
2. PHTHALOCYANINE

2.1. Synthese

Das Phthalocyaninsystem 1 ist ein planarer Makrocyclus und besitzt ein cyclisches 18-π-Elektronensystem. Abgeleitet vom Porphin (vergl. Abb. 6) läßt es sich auch als Tetrabenzotetraazaporphyrin bezeichnen.



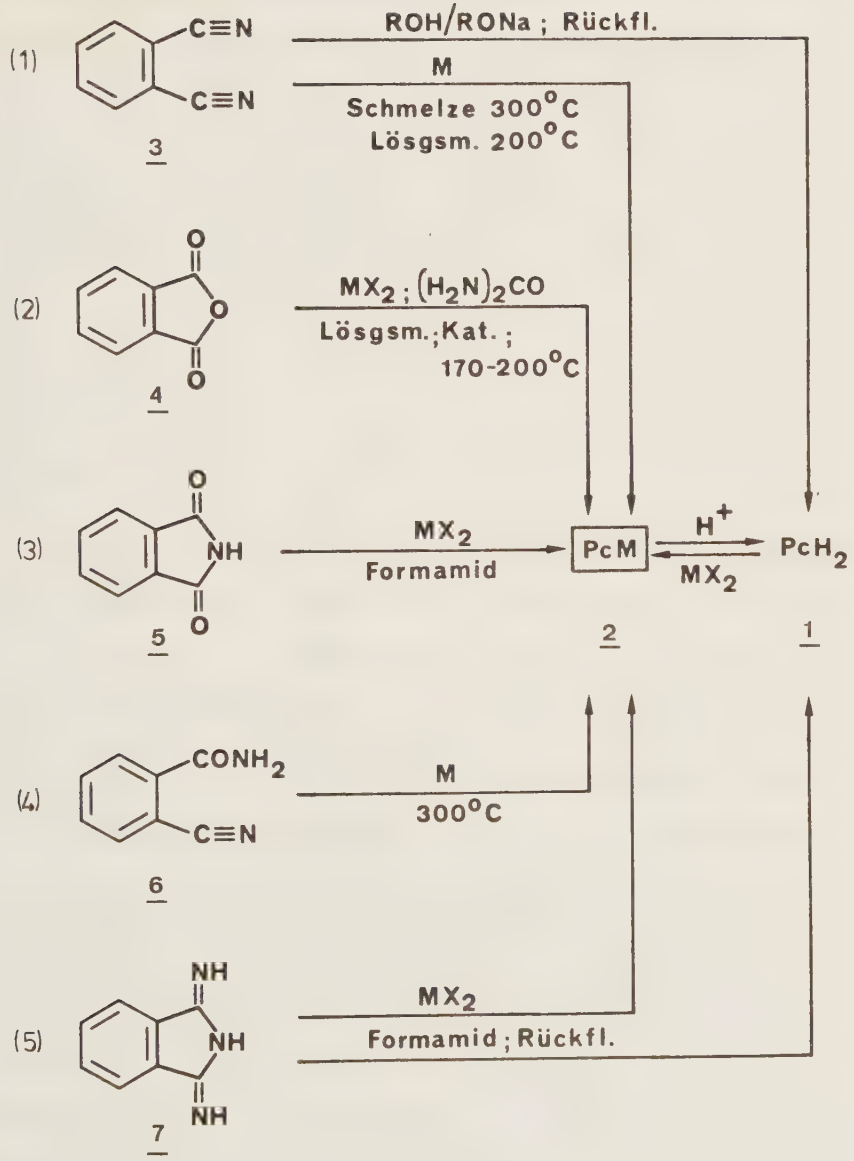
1



2

Trotz seiner strukturell engen Verwandschaft zu den Porphinen die in biologischen Prozessen als Blut- und Blattfarbstoffe oder Oxydationsenzyme eine wichtige Rolle spielen[188], kommen Phthalocyanine in der Natur nicht vor, sind also rein synthetische Produkte[189-196]. Nachdem PcH_2 (1) 1909 zufällig von BRAUN und TCHERNIAC[197] entdeckt wurde, haben vor allem LINSTEAD und Mitarbeiter ab 1929 in einer Reihe von Arbeiten die Grundlagen der Phthalocyaninchemie erarbeitet und dieser Verbindungsklasse auch den Namen gegeben[198]. Die beiden inneren N-gebundenen Wasserstoffe sind ebenso wie in den biologischen Porphin-Systemen durch nahezu alle Metalle des Periodensystems ersetzbar. Bis heute sind von nunmehr 66 Metallen Phthalocyanin-Derivate bekannt[195] und ausführlichst untersucht[189-196]. Trotz der Molekülgröße des Phthalocyanins mit seiner relativ kompliziert erscheinenden

Schema 1:


(1)
C≡N
C≡N
3
ROH/RONa ; Rückfl.
M
Schmelze 300°C
Lösgsm. 200°C
(2)
O
O
O
4
MX2 ; (H2N)2CO
Lösgsm.; Kat. ;
170-200°C
(3)
O
NH
O
5
MX2
Formamid
PcM
2
H+
MX2
PcH2
1
(4)
CONH2
C≡N
6
M
300°C
(5)
NH
NH
NH
7
MX2
Formamid ; Rückfl.

Struktur, gelingt die Synthese der meisten Metallphthalocyanine und des metallfreien Phthalocyanins in einem einzigen Reaktionsschritt in meist guten Ausbeuten. Ein Überblick über die wichtigsten Darstellungsmethoden ist in Schema 1 aufgeführt.

Die Bildung des Phthalocyaninmoleküls erfolgt im allgemeinen relativ leicht und exotherm. Zur Initierung sind jedoch recht hohe Reaktionstemperaturen und gegebenenfalls Katalysatoren notwendig. Man arbeitet daher in der Schmelze (Synthese (1) und (4)) oder in hochsiedenden Lösungsmitteln wie 1,2,4-Trichlorbenzol, 1- Chlornaphthalin oder Chinolin, gelegentlich aber auch in Pyridin oder Amylalkohol. Reaktion (2) wird mit Ammoniummolybdat katalysiert. Instabile Metallphthalocyanine (z.B. AgPc) sind durch Metallaustausch aus leicht zugänglichem Li_2Pc erhältlich. Die Demetallierung der labilen Alkalimetallphthalocyanine erfolgt bereits durch Wasser oder verdünnte Säuren und ist daher auch der einfachste Zugang zu metallfreiem PcH_2.
Peripher substituierte Phthalocyanine werden im Labormaßstab auf analoge Weise dargestellt. Dazu werden die entsprechend substituierten Ausgansverbindungen 3-7 zunächst gezielt synthetisiert und anschließend zu den Makrocyclen tetramerisiert[199,200].

Über den Reaktionsmechanismus zur Bildung der Phthalocyanine besteht keine endgültige Klarheit. Für die Darstellungsmethode 1 in Schema 1 wird in Gegenwart von Alkoholat ein möglicher Reaktionsweg diskutiert[201].

Da Metallphthalocyanine in den meisten organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, erweist sich deren Reinigung als sehr schwierig.

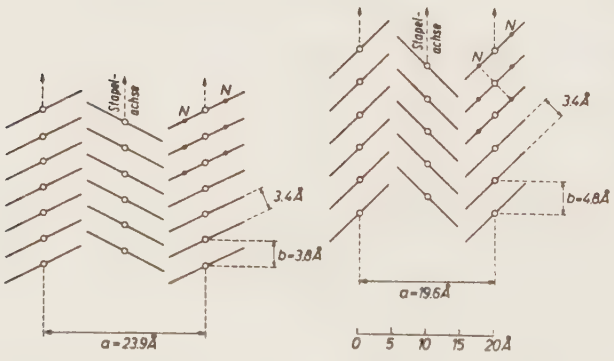
Durch Extraktion mit niedrig siedenden Lösungsmitteln lassen sich jedoch, die in großen Mengen anfallenden leichter löslichen Verunreinigungen, im allgemeinen Ausgangsverbindungen oder durch Nebenreaktionen entstandene Produkte, von den unlöslichen Endprodukten abtrennen. Stabile Phthalocyanine wie z.B. PcCa, PcFe, PcCo und auch PcH_2 lassen sich unzersetzt aus konzentrierter Schwefelsäure umkristallisieren. Hochgereinigte kristalline Produkte erhält man durch Sublimation bei 400-500°C im Hochvakuum.

2.2. Struktur

Bereits 1933 gelang es LINSTEAD den porphinanalogen Molekülbau der Phthalocyanine zu erkennen und durch oxidativen Abbau bzw. gezielte Synthese zu beweisen[202]. Die Erkenntnisse von LINSTEAD wurden durch spätere Röntgenstrukturanalysen von ROBERTSON an PcH_2 und einigen Metallphthalocyaninen bestätigt[203]. Heute sind eine Vielzahl von Phthalocyaninderivaten mittels Einkristalluntersuchungen strukturell aufgeklärt[204]. Metallfreies Phthalocyanin liegt absolut eben vor[193]. Metallphthalocyanine mit kleinen zweiwertigen Metallen (z.B. Ni^{2+}) sind ebenfalls quadratisch planar und weisen demnach D_{4h}-Symmetrie auf. Größere Metallkationen (Sn^{2+}, Pb^{2+}, f-Elemente) können jedoch zu einer extremen Wellung des Phthalocyaningerüsts führen, gleichzeitig wird das Metallion teilweise oder ganz aus der Lücke gedrängt (Federball-, sitting-atop-Struktur)[195]. Dies kann bei axialer Koordination zu einer bevorzugten Bildung pentakoordinierter Komplexe führen. Große vierwertige Metallkationen (z.B. Sn^{4+}) können zwei Phthalocyaninliganden koordinieren und bilden Sand-

wichkomplexe aus[195,205,206]. Noch größere Kationen wie UO_2^{2+} führen mit Phthalodinitril durch Cyclisierung von fünf Isoindolenineinheiten über fünf Stickstoffatome zum Superphthalocyanin (SPc)[207].

Das metallfreie Phthalocyanin und die meisten anderen Metallkomplexe vom Typ PcM zeigen Polymorphie, d.h. sie treten in mehreren ineinander umwandelbaren Kristallmodifikationen auf[189,190,192]. Strukturelle Gemeinsamkeiten besitzen die einzelnen Modifikationen in ihrer eindimensionalen Stapelung der Moleküle, wobei die Moleküle i.a. nicht senkrecht, sondern geneigt zur Stapelachse angeordnet sind; unterschiedlich dagegen ist die Anordnung der Stapel zueinander. Die beiden häufigsten Modifikationen sind in Abb. 13 dargestellt. In der α-Modifikation ist jedes Molekül gegen das vorhergehende so verschoben, daß die



α-Modifikation β-Modifikation

Abb. 13: a) Schnitt durch den α-Stapel von PcPt[208a].
b) Schnitt durch den β-Stapel von PcCu[208b].

Atome des einen möglichst auf die Lücke des anderen zu liegen kommen. Hierdurch wird eine raumsparende dichte Packung der Moleküle erreicht. In der energetisch günstigeren β-Modifikation sind die Moleküle so aufeinander gestapelt, daß das Zentralmetallatom genau oberhalb und unterhalb eines weiteren Stickstoffs der benachbarten Makrocyclen zu liegen kommt. Hierdurch entsteht eine gestreckte Oktaederkoordination des Metallatoms. Die polymorphen Formen unterscheiden sich sowohl in den physikalischen Eigenschaften wie Farbe, Leitfähigkeit, Löslichkeit und Absorptionsverhalten als auch in ihrer chemischen Stabilität[190].

2.3. Chemische und physikalische Eigenschaften, Anwendungen

Charakteristisch für Phthalocyaninkomplexe ist ihre ungewöhnliche thermische und chemische Stabilität[190]. Kupferphthalocyanin läßt sich im Vakuum bis auf 900°C erhitzen, ohne sich zu zersetzen[209]. Viele Metallphthalocyanine lösen sich unzersetzt in konzentrierter Schwefelsäure. Mit Oxidationsmitteln finden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sowohl irreversible als auch reversible Reaktionen statt. Starke Oxidationsmittel wie Cersulfat bewirken in wässrigem saurem oder alkalischem Milieu einen völligen Abbau des makrocyclischen Systems bis zum Phthalimid[190,210]. In nicht wässrigem Milieu ist eine Metalloxidation zu pentakoordinierten[211] oder sechsfach koordinierten Phthalocyaninkomplexen möglich[190]. Durch Oxidation mit Brom in Methanol oder Methanol/Pyridin ergibt sich eine Ringsubstitution[201,212].

Eine Reduktion der Phthalocyanine kann gleichfalls sowohl am zentralen Metallatom[189,190] als auch am Makrocyclus erfolgen[212]. Mit Hilfe lithiumorganischer Verbindungen konnten

dabei anionische Phthalocyaninderivate hergestellt werden[213].

Aufgrund des aromatischen Charakters neigen Metallphthalocyanine zu S_E-Reaktionen. Industrielle praktische Bedeutung haben jedoch lediglich die Halogenierung, die Sulfonierung und die Chlorsulfonierung[189,192]. Andere ringsubstituierte Metallphthalocyanine erhält man besser durch die schon vorher erwähnte Cyclisierung entsprechend substituierter Ausgangsverbindungen. Durch periphere Substitution mit raumerfüllenden Gruppen kann die Löslichkeit der Phthalocyanine drastisch erhöht werden. Das geänderte Lösungsverhalten wird auf die Aufweitung des Abstands zwischen den Molekülebenen benachbarter Metallphthalocyanine und die somit erleichterte Solvatation des Moleküls zurückgeführt. Daher führt die axiale Koordination voluminöser Liganden ebenfalls zu einer Löslichkeitssteigerung. Die Löslichkeit kann eine Identifizierung und Charakterisierung von Folgeprodukten derartiger Metallphthalocyanine entscheidend vereinfachen, sofern sie dann nicht eine Licht- oder Sauerstoffempfindlichkeit zeigen.

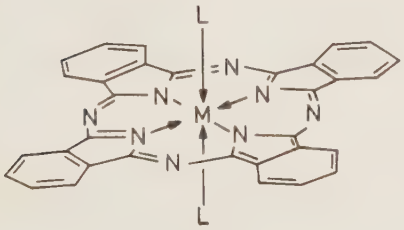
Durch ihre intensive Färbung (Anregung des π-Elektronensystems) fanden Phthalocyanine in der Industrie zuerst als lichtechte Pigmentfarbstoffe Verwendung[189,191]. Heute richtet sich das Interesse vieler Wissenschaftler an dieser Verbindungsklasse mehr auf die Eigenschaften der Halb- und Photoleitfähigkeit, bzw. auf ihre Anwendbarkeit als Katalysator oder als Modellsubstanz für viele wichtige Naturstoffe[101,214-216].

3. AUFGABENSTELLUNG

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von monomeren und axial polymerisierten Phthalocyaninatoeisen(II/III)- und Phthalocyaninatoruthenium(II)-Verbindungen. Bei diesen Synthesen sollten vor allem das unterschiedliche Koordinationsverhalten des Eisen- und Ruthenium-Systems systematisch untersucht werden.

Als Liganden sollten hierbei neutrale C-, N- und S-Liganden sowie anionische Moleküle verwendet werden.

Das Koordinationsverhalten der C- und N-koordinierenden Liganden sollte zunächst an mit einzähnigen Liganden bisaxial substituierten Komplexen 8 untersucht werden.



8

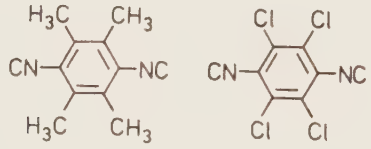
M = Fe, Ru

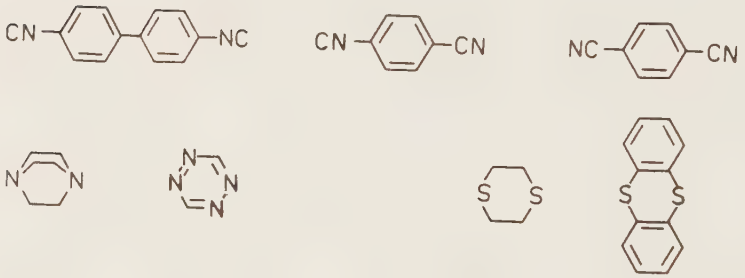
L = C≡N–R
N≡C–R
R = Alkyl, Aryl

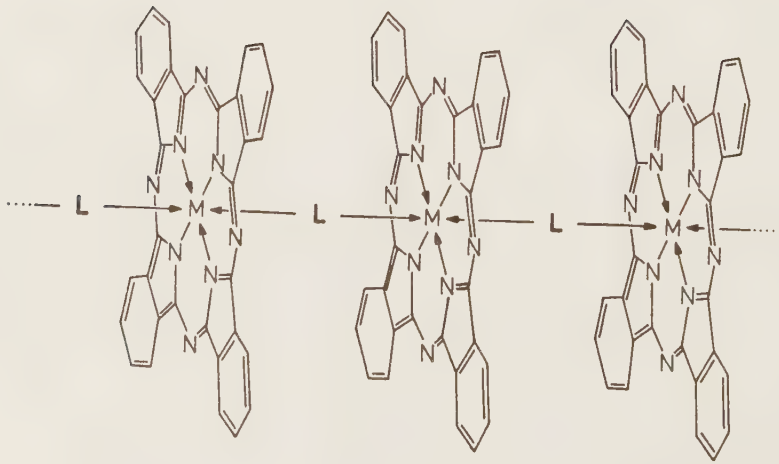
Im Rahmen der in unserem Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen über das Leitungsverhalten polymerer makrocyclischer Metallkomplexe sollten mit den zweizähnigen Isocyanid- bzw. Cyanid-Brückenliganden 2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol (Me_4dib), 2,3,5,6-Tetrachlordiisocyanobenzol (Cl_4dib), Diphenyldiisocyanobenzol (diph), p-Dicyanobenzol (dcb), Cyanoisocyanobenzol (cib) sowie einer Reihe von N und S Heterocyclen, wie z.B. dem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco), dem s-Tetrazin (tz) und

dem Dithian (dt) und Thianthren (th) gleichfalls deren Koordinationsverhalten an monomeren Komplexen 8 untersucht und die aufgeführten Verbindungen im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur Polymerbildung (9) in Lösung studiert werden.

L =







9

Gleichfalls sollte die Fähigkeit anionischer Brückenliganden wie das Cyanid (CN^-) und das Thiocyanat (SCN^-) zur zweizähnigen Koordination an Metallphthalocyaninen mit zwei- und dreiwertigem Zentralmetall untersucht werden. Im Zusammenhang damit sollte die Synthese des PcRu bezüglich einer möglichen Isolierung einer dreiwertigen PcRuX-Zwischenstufe überprüft werden.

Die monomeren und polymeren Verbindungen sollten bezüglich ihrer Struktur, Reinheit und Eigenschaften durch physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen charakterisiert werden.

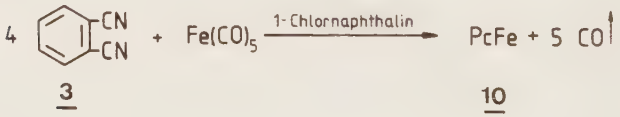
An ausgewählten Beispielen der polymeren Verbindungen sollten Dotierungsexperimente durchgeführt werden.

Die undotierten und dotierten Verbindungen sollten bezüglich ihrer elektrischen Transporteigenschaften untersucht, und diese unter strukturellen Gesichtspunkten diskutiert werden.

4. ERGEBNISSE

4.1. Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninatoeisen(II) und Phthalocyaninatoruthenium(II)

Zur gezielten Darstellung von Phthalocyaninatoeisen(II) (PcFe) sind alle in Schema 1, auf Seite 25 aufgeführten Synthesen möglich[217,218]. Bedeutung haben jedoch nur die direkt zum gewünschten Produkt führenden Reaktionen (1)[219,220] und (2)[221]. Das für diese Arbeit verwendete PcFe wurde nach einer Arbeitsvorschrift von MELONI[222] hergestellt (Schema 2).



3 10

Schema 2

Diese Methode ist wegen ihrer leichten Handhabung für den Labormaßstab besonders geeignet. Durch ein erweitertes Reinigungsverfahren[223] wird PcFe, das in der β-Modifikation anfällt[234], in besonders reiner Form und in hohen Ausbeuten erhalten (60-80%).

Während die Synthese von PcFe vollkommen problemlos verläuft, war bis vor kurzem[224] keine Arbeitsvorschrift bekannt, die zu eindeutig charakterisiertem unsubstituiertem Phthalocyaninatoruthenium(II) (PcRu) führte. Ganz allgemein herrscht in den bislang erschienenen Publikationen ein äußerst kontroverses Bild über die Natur der beschriebenen Phthalocyaninatorutheniumver-

bindungen. Alle Synthesen sind eng mit der Frage nach der Existenz von Ruthenium in höheren Oxidationsstufen als II in solchen Phthalocyaninatoverbindungen verbunden.

Die bisher bekannten Synthesen für PcRu-Derivate bei denen als Ruthenium-Quelle $RuCl_3 \cdot x\ H_2O$ verwendet wurden sind in Schema 3 aufgeführt.

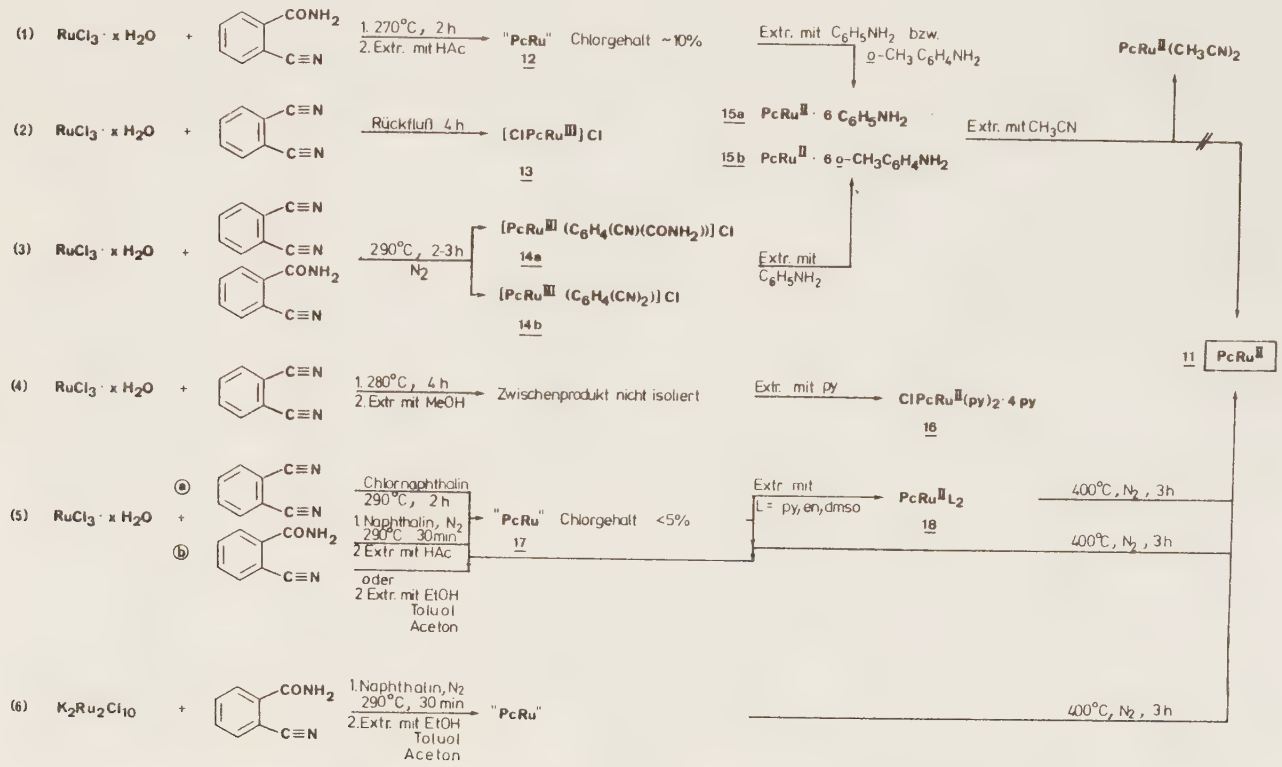
Erstmals wurden von KRÜGER Phthalocyaninatorutheniumkomplexe beschrieben. Durch Umsetzung von Ruthenium(III)chloridhydrat mit o-Cyanobenzamid konnte rohes "PcRu" (12) erhalten werden (Gl.1)[225]. Die Extraktion mit Anilin bzw. o-Toluidin soll zu Addukten der Zusammensetzung $PcRu(II) \cdot 6\ C_6H_5NH_2$ (15a) und $PcRu(II) \cdot CH_3C_6H_4NH_2$ (15b) führen. Durch Extraktion von 15a,b mit Acetonitril soll relativ sauberes PcRu zu erhalten sein.

1962 sagten BEREZIN und SOSNIKOVA die Existenz stabiler PcRu(III)-Derivate voraus[226a,b]. Zwei Jahre später beschrieben die Autoren das Ru(III)-Derivat 13 (Schema 3), das durch Umsetzung von Phthalodinitril mit $RuCl_3 \cdot x\ H_2O$ zu erhalten sei[226c]. Durch zweifaches Umfällen aus 96%-iger Schwefelsäure soll das axial koordinierte Chlor durch HSO_4^- austauschbar sein.

Zu etwa der gleichen Zeit berichtete eine andere Arbeitsgruppe über die Bildung der Ruthenium(III)-Derivate 14a und 14b (Schema 3), bei der Umsetzung derselben Ausgangsprodukte wie in Gl.1 und 2 und unter nahezu den identischen Reaktionsbedingungen. Durch Soxhlet-Extraktion mit Anilin läßt sich 14a,b in 15a überführen[227].

BOUCHER dagegen stellt die Existenz dieser Verbindungen 14a,b in Frage[228]. Durch die Reaktionsfolge Gl. 4 konnte ein diamagnetisches Produkt 16 isoliert werden, das den Autoren zufolge als ringhalogeniertes Ruthenium(II)-System formuliert werden muß.

Schema 3:


(1) RuCl3 · x H2O
1. 270°C, 2 h
2. Extr. mit HAc
"PcRu" Chlorgehalt ~10%
12
Extr. mit C6H5NH2 bzw. o-CH3C6H4NH2
PcRuII(CH3CN)2
(2) RuCl3 · x H2O
Rückfluß 4 h
[ClPcRuIII]Cl
13
15a PcRuII · 6 C6H5NH2
15b PcRuII · 6 o-CH3C6H4NH2
Extr. mit CH3CN
(3) RuCl3 · x H2O
290°C, 2-3 h
N2
[PcRuIII (C6H4(CN)(CONH2))] Cl
14a
[PcRuIII (C6H4(CN)2)] Cl
14b
Extr. mit C6H5NH2
11 PcRuII
(4) RuCl3 · x H2O
1. 280°C, 4 h
2. Extr. mit MeOH
Zwischenprodukt nicht isoliert
Extr. mit py
ClPcRuII(py)2 · 4 py
16
(5) RuCl3 · x H2O
Chlornaphthalin
290°C, 2 h
1. Naphthalin, N2
290°C 30 min
2 Extr. mit HAc
oder
2 Extr. mit EtOH
Toluol
Aceton
"PcRu" Chlorgehalt <5%
17
Extr. mit
L = py, en, dmso
PcRuIIL2
18
400°C, N2, 3 h
400°C, N2, 3 h
(6) K2Ru2Cl10
1. Naphthalin, N2
290°C, 30 min
2. Extr. mit EtOH
Toluol
Aceton
"PcRu"
400°C, N2, 3 h

Ohne zunächst auf die Struktur der Verbindung 12, 13 bzw. 14 näher einzugehen, ist anhand der elementaranalytischen Literaturdaten bzw. eigenen Überprüfungen dieser Reaktionen festzustellen, daß es sich bei 12-14 um Produkte mit einem Chlorgehalt von bis zu 10 % handelt.

Das nach Gl. 5b hergestellte rohe "PcRu" (17) enthält deutlich weniger Chlor[224,229]. Durch Umsetzung mit dmso lassen sich PcRu(II)L_2-Addukte (18) erhalten[224,230,231]. KOBEL[224] konnte auf diese Weise Produkte der Zusammensetzung PcRu(dmso)$_2$·2 dmso und PcRu(dmso)$_2$ isolieren und eindeutig charakterisieren. Durch thermische Abspaltung von dmso aus diesen Verbindungen im Hochvakuum bei Temperaturen um 330°C läßt sich PcRu in präperativem Maßstab herstellen.

Durch den Syntheseweg 5 ist zwar ein bequemer Zugang zu der PcRu-Stammverbindung gefunden, jedoch nicht die Frage nach der Natur der chlorierten Spezies, und die Frage nach der Existenz von Ru(III)-Verbindungen geklärt.

Von PcFeCl ist bekannt, daß eine Umsetzung mit Basen, wie z.B. Pyridin, zu einer Reduktion am Metall unter Bildung von PcFe(py)$_2$ führt[223]. Sollte "PcRu" (17) tatsächlich eine dreiwertige Spezies sein, so ist zu erwarten, daß eine Umsetzung in siedenden organischen Basen ebenfalls zu einer Reduktion des Zentralmetalls und zu einer Entfernung des axial koordinierten Chlors führt. Für diese Hypothese spricht der Befund, daß nach Umsetzung mit dmso und anschließender Isolierung des PcRu(dmso)$_2$-Festproduktes in der restlichen Reaktionslösung nie größere Mengen Chlor elementaranalytisch nachgewiesen werden konnte.

Unter dieser Voraussetzung lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- 15a und 15b sind als relativ saubere PcRu(II)-Derivate zu betrachten, die jedoch eher als $PcRu(C_6H_5NH_2)_2 \cdot 4\ C_6H_5NH_2$ bzw. $PcRu(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)_2 \cdot 4\ o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2$ zu formulieren sind.
- Die Extraktion von 15a,b mit Acetonitril führt nicht zu sauberem PcRu sondern zu dem Monomer $PcRu(CNCH_3)_2$ (Siehe Kapitel 4.4.).
- So ist es auch nicht verwunderlich, daß BOUCHER und RIVERA[228] nach zweiwöchiger Extraktion des nichtisolierten Zwischenprodukts in Gl. 4, mit Pyridin ebenfalls nur 2-wertige PcRu-Verbindungen finden. Gleichzeitig wollten die Autoren jedoch selbst nicht ausschließen, daß das Rohprodukt "PcRu" als eine Verbindung mit 3-wertigem Ruthenium zu betrachten ist.

Neben der Metallhalogenierung ist bei allen Umsetzungen zum Metallmakrocyclus eine Ringhalogenierung zu erwarten, deren Grad vermutlich von der Reaktionszeit abhängt. Daher ist auch verständlich, daß BOUCHER und RIVERA nach Basenextraktion chlorierte Spezies isolieren konnten. Durch Zusatz von Halogenfängern kann diese Ringhalogenierung unterdrückt werden. Neben einer Ringhalogenierung muß jedoch auch eine andersgeartete Inkoorporation von Halogen in den gebildeten Pc-Ring stattfinden, denn unabhängig vom Überschuß an Naphthalin werden jeweils Cl-Gehalte um 5% gefunden. Die Verwendung von Anthracen, das eigentlich ein besserer Halogenfänger sein sollte, führt ebenfalls zu keiner zusätzlichen Erniedrigung des Halogengehalts.

Die Umsetzung von $RuCl_3 \cdot x\ H_2O$ mit Phthalodinitril führt eher zu Produkten mit erhöhtem Cl-Gehalt. Jedoch ist auch aus diesen

Rohprodukten über das dmso-Addukt analysenreines PcRu zu erhalten. Ringhalogenierte Produkte scheinen eine erhöhte Löslichkeit in dmso zu besitzen. Neben der Reduktion ist bei der Umsetzung mit dmso deshalb auch eine Entfernung dieser ringhalogenierten Produkte möglich.

Schema 3 zeigt also, daß in der PcRu-Synthese nach KOBEL, die Darstellung von $PcRu(dmso)_2$ lediglich als Reinigungsschritt zu betrachten ist und somit nicht auf die Base dmso beschränkt sein muß. Die Reaktionsfolge 5 ,unter Verwendung von py oder Ethylendiamin (en) als Basen führt ebenfalls zu reiem PcRu. Das Auswahlkriterium für die Base beschränkt sich somit auf eine möglichst niedere Abspaltungstemperatur aus $PcRuL_2$, so daß eine thermische Belastung für das Phthalocyaninsystem möglichst gering gehalten werden kann*.

PcFe(III)Cl läßt sich in einer thermischen Redoxreaktion in PcFe(II) überführen[223]. Entsprechende Reduktionen zum zweiwertigen Zustand wurden bei vielen Metall(III)phthalocyaninderivaten, wie z.B. $(PcFe)_2O$[223], $[HpFeO]_n$[171], $[PcFeCN]_n$ [223], $[PcCoCN]_n$[159] u.a. beobachtet.

So führt die Reaktionsfolge 5b nach Reinigung von "PcRu" durch Lösungsmittelextraktion direkt thermisch zu PcRu.

Wird unter gleichen Reaktionsbedingungen wie in Gl.5 statt 3-wertigem, 4-wertiges Ruthenium eingesetzt (Gl. 6), wird zwar ein Rohprodukt erhalten, das mit dem "PcRu" IR-spektroskopisch nicht

---

* PcRu ist bis ca. 600°C stabil. Bei höheren Temperaturen ist eine Zersetzung des Makrocyclus festzustellen[224].

identisch ist*, eine thermische Zersetzung führt jedoch wieder zu zweiwertigem PcRu.

Für eine Formulierung von "PcRu" als PcRu(III)Cl spricht auch dessen FIR-Spektrum. Eine extrem intensive Bande bei 282 cm^{-1}, die der Ru-Cl-Schwingung zugeordnet werden könnte (Abb. 14), ist sowohl nach der thermischen Zersetzung zu PcRu, als auch nach der Umsetzung zu $PcRuL_2$ (L = dmso, py, en) verschwunden.

Obwohl die Natur der Spezies "PcRu" (17) geklärt scheint, konnte sie nie in ganz analysenreiner Form, frei von zusätzlich ringhalogenierten Nebenprodukten der Art $Cl_xPcRu(III)Cl$, erhalten werden.

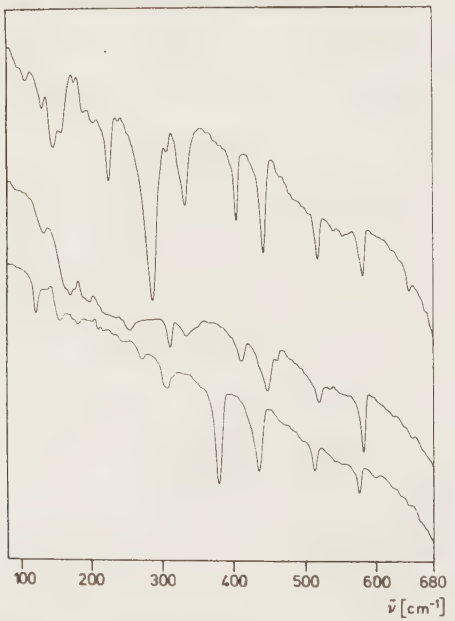


Abb. 14: FIR-Spektren (Polyethylen) von a)"PcRu(III)Cl", b) $PcRu(en)_2$, c) PcRu.

---

* Bei der Umsetzung von $K_2Ru_2Cl_{10}$ mit Ammoniumsulfophthalat soll nach den Autoren eine 4-wertige PcRu-Spezies entstehen[232].

Auch das nach Reaktionsgl. 2 erhaltene Endprodukt 13 ist nicht als einheitliche Verbindung zu betrachten.

Die Röntgenstrukturanalyse des Phthalocyaninatoeisen(II)[233] beweist die exakt quadratische planare Koordination des Eisen(II)-ions (Abb. 15). Die durch Sublimation erhaltenen Einkristalle besitzen die Raumgruppe $P2_1/a$. PcFe liegt also in der monoklinen β-Modifikation vor. PcFe in der α-Modifikation soll dagegen durch Sublimation an einer gekühlten Abscheidungsfläche[190] bzw. durch thermische Zersetzung von $PcFeL_2$ bei niederen Temperaturen erhalten werden. IR-Spektrum (Abb. 16) und Röntgenbeugungsaufnahmen (Tab. 14) für das nach MELONI erhaltene PcFe beweisen die β-Modifikation des Produkts[234,235]. PcRu fällt bei der Synthesemethode nach KOBEL wesentlich amorpher an als PcFe. Im Röntgenbeugungsdiagramm sind im wesentlichen nur zwei, allerdings extrem intensive Reflexe festzustellen (Tab. 14, S. 108). PcRu scheint weder in der α- noch in β-Modifikation vorzuliegen.
Das IR-Spektrum von PcRu ist in Abb. 17 dargestellt.

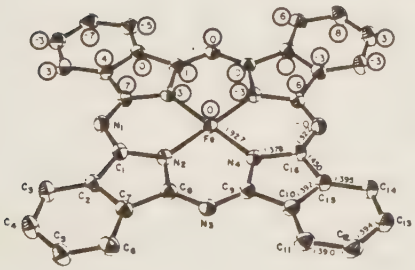


Abb. 15: Struktur von PcFe.
Bindungslänge in [A]
O vertikale Abweichung des Atoms von der idealen Planarität in [ppm].

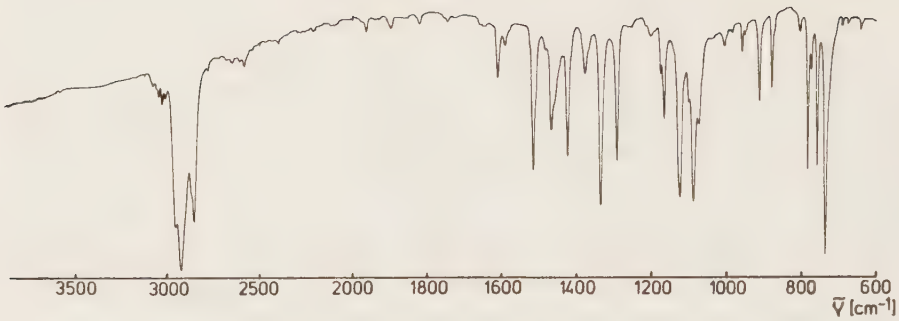


Abb. 16: IR-Spektrum (Nujol) von β-PcFe.

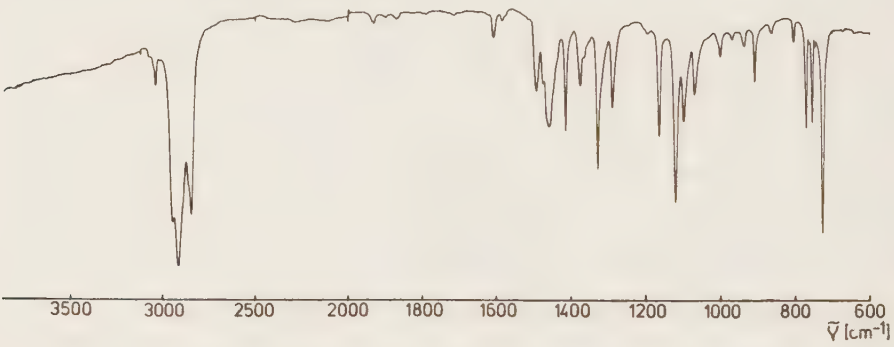


Abb. 17: IR-Spektrum (Nujol) von PcRu.

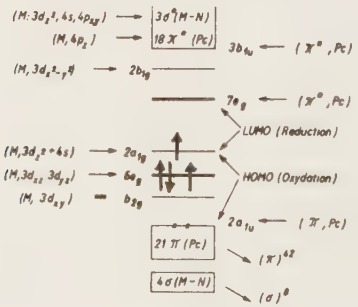


Abb. 18: MO-Schema für PcFe.

Für den elektronischen Grundzustand in PcFe werden in der Literatur unterschiedliche Konfigurationen diskutiert[238,239]. Die von TAUBE[236] und GOUTERMAN[237] nach der LCAO-MO-Methode ermittelte Elektronenanordnung ist in Abb. 18 dargestellt. Die fünf MO's b_{2g}, $6e_g$, $2a_{1g}$ und $2b_{1g}$ leiten sich als sogenannte "Zentralatomorbitale" vor allem von den 3d-Orbitalen des Zentralmetallatoms ab. Durch die Besetzung mit den 6 Valenzelektronen des Fe^{2+} ergibt sich die Elektronenkonfiguration $(b_{2g})^2(6e_g)^3(2a_{1g})^1$. Entsprechend zwei ungepaarten Elektronen erklärt sie auch anschaulich den gemessenen Paramagnetismus[236,238,239]. Röntgen-Beugungsuntersuchungen[239] bei tiefen Temperaturen und Mößbauer-untersuchungen[240] stehen im Einklang mit diesen theoretischen Berechnungen.

Für PcRu sind aus der Literatur keine Daten bezüglich der Elektronenkonfiguration erhältlich. Eine diesbezügliche Aussage auf der Grundlage magnetischer Messungen ist schwierig, da für 4d-Metallionen eine noch größere Abweichung der experimentellen Werte für μ_{eff} von den spin-only-Werten zu erwarten ist als bei 3d-Metallionen[241]. PcRu besitzt ein effektives magnetisches Moment von 1.55 B.M bei -180°C und 1.95 B.M. bei 10°C. Die diamagnetische Korrektur für Pc^{2-} [242] bzw. Ru^{2+} [241b] wurde der Literatur entnommen.

4.2. Axial koordinierte Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe

Aus der Elektronenstruktur der Metallphthalocyanine läßt sich deren Koordinationsverhalten vorhersagen. In PcFe ist das Eisen koordinativ (KZ 4) und elektronisch (14 Elektronen) ungesättigt.

Durch die bisaxiale Annäherung (z-Achse) von zwei Liganden an das Zentralmetall wird das $2a_{1g}$-Orbital destabilisiert (und entleert) und $2b_{1g}$ stabilisiert. Über die freien Orbitale des Eisens in z-Richtung sind die einsamen Elektronenpaare der Liganden L zu einer koordinativen σ-Bindung zum Eisen befähigt. Für eine eventuelle Rückbindung vom Zentralmetall zu den axial koordinierten Liganden stehen die $6e_g$-Orbitale zur Verfügung. In den nunmehr entstandenen $PcFeL_2$-Addukten ist das Eisen (verzerrt) oktaedrisch koordiniert und hat mit 18 Elektronen Edelgaskonfiguration erreicht. Wie erwartet sind diese Komplexe diamagnetisch.

Die Darstellung bisaxialer Komplexe $PcML_2$ M = Fe, Ru kann entweder durch direkte Koordination oder über eine Ligandenaustauschreaktion erfolgen:

- Die direkte Koordination erfolgt im allgemeinen durch Umsetzung mit dem Liganden in einem geeigneten Lösungsmittel[190,243]. Bei flüssigen Liganden[228,229,230,244] bzw. festen Liganden, die unzersetzt schmelzbar sind, kann auch eine Umsetzung ohne Lösungsmittel erfolgen.
- Ligandenaustauschreaktionen werden im allgemeinen ebenfalls in Lösung und thermisch induziert durchgeführt[230,245-248]. In gewissen Fällen ist auch eine photochemische Austauschreaktion möglich[249].

Die Identifizierung und Charakterisierung solcher Produkte sowie eine Aussage über deren Reinheit ist oft nur durch Kombination vieler verschiedener Untersuchungsmethoden möglich.

4.3. Monomere und polymere Phthalocyaninatometallkomplexe mit Isocyaniden als axiale Liganden

4.3.1. Vorbemerkungen

Isocyanide stellen den wohl vielseitigsten Typ des in der anorganischen und organischen Chemie verwendeten Liganden dar. Sie bilden Komplexe mit Metallen sowohl in niederen als auch in normalen Oxidationsstufen[250]. Gleichzeitig ist deren Ähnlichkeit zu den carbonylanalogen Verbindungen sowohl in struktureller als auch reaktiver Hinsicht bemerkenswert. Der Winkel R-NC-M nach terminaler Koordination ist nahezu 180°. Neben der terminalen Koordination (2-Elektronen-Donator) sind Isocyanide auch befähigt eine Vielfalt anderer Bindungstypen einzugehen (edge-verbrückt, face-verbrückt)[250,251], d.h. als vier- oder sechs-Elektronendonor zu fungieren. Daher sind neben einer Vielzahl binärer einkerniger Isocyanidmetallkomplexe auch eine Anzahl mehrkerniger Isocyanidkomplexe bekannt. Mit starren zweizähnigen Liganden, wie z.B. 1,3-dib, 1,4-dib und diph sind zweidimensionale Koordinationspolymere bekannt[252].

Über die Koordination von Isocyaniden an Metallmakrocyclen sind weit weniger Arbeiten veröffentlicht[245-247,253-258]. $PcM(RNC)_2$-Verbindungen und deren axialen Ligandensubstitutionsreaktionen sind jedoch bezüglich deren Modellcharakters für biologische Systeme von besonderem Interesse[246,255]. Gleichzeitig wird eine nicht unerhebliche Bedeutung von π-Elektronentransferreaktionen zwischen Metallen in den Grundprozessen lebender Organismen diskutiert[259]. Daher bot sich im Rahmen unserer Untersuchungen über eindimensionale Leiter die Verwendung zweizähniger Isocyanide als

Brückenliganden an.

Trotz der geglückten Synthese einiger polymerer Systeme mit 1,4-Diisocyanobenzol als Brückenligand[260], ist über das Koordinationsverhalten von Isocyanidliganden in solchen Polymeren nur wenig bekannt.

Im Hinblick auf eine von uns postulierte Struktur-Leitfähigkeits-Abhängigkeit sollte daher zunächst das Koordinationsverhalten einzähniger Isocyanide an den Metallmakrocyclen PcFe und PcRu einer eingehensten Untersuchung unterzogen werden. Die hierbei gewonnenen Erfahrungen sollten zur Synthese von neuen, mit zweizähnigen Isocyanidmolekülen verbrückten Polymeren eingesetzt werden.

4.3.2. Synthese der Isocyanidliganden 20a-20d

Die verwendeten einzähnigen Isocyanide t-Butylisocyanid (t-buNC), Cyclohexylisocyanid (c-hxNC) und 2,6-Dimethylphenylisocyanid (Me_2phNC) sind käuflich. Phenylisocyanid (phNC), das bisher nicht beschriebene 2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid (Cl_4phNC) (22) sowie die zweizähnigen Isocyanidliganden 2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol (20a), 2,3,5,6-Tetrachlordiisocyanobenzol (20b) 4,4'-Diisocyanobiphenyl (20c) und 4-Cyanophenylisocyanid (20d) waren über zwei- bis vier-stufige Synthesen zugänglich.

Isocyanide werden am besten durch Dehydratisierung monosubstituierter Formamide hergestellt. Die meisten der als Ausgangsverbindungen benötigten Amine sind kommerziell erhältlich. Tetrachlor-p-phenylendiamin wird ausgehend von 2,3,5,6-Tetrachlorbenzol durch Nitrierung in 1,4-Position mit einem Gemisch aus Oleum und konzentrierter Salpetersäure[261] und anschließender

Reduktion erhalten[262].

Zur Formylierung der Amine sind in der Literatur nur selten ausführlich beschriebene Arbeitsvorschriften[263] vorhanden. Bei 2,3,5,6-Tetramethyl-p-phenylendiamin ist analog dem unsubstituierten Phenylendiamin[264] eine Formylierung mit Phenylformiat möglich. Die Formylierung von 4-Cyanoanilin läßt sich nach Literaturvorschrift durch 3-tägiges Rühren bei Raumtemperatur in einer etherischen Lösung eines aus Ameisensäure und Acetanhydrid hergestellten Formylierungsreagens durchführen[265]. Wesentlich bequemer, schneller und oft mit besseren Ausbeuten läßt sich jedoch das Formamid durch mehrstündige Reaktion am Rückfluß einer Lösung des Amins in 98%iger Ameisensäure erhalten. Nach diesem Verfahren konnten von allen Aminen die entsprechenden Formamide erhalten werden.

Phenylisocyanid wurde nach APPEL hergestellt[266]. Bei diesem Verfahren ist die Dehydratisierung monosubstituierter aliphatischer und aromatischer Formamide durch das Dreikomponentensystem Triphenylphosphan, CCl_4 und Triethylamin auf elegante Art und Weise möglich. Eine entsprechende Umsetzung des Tetramethyl-p-phenylformamids, das zwei entsprechende funktionelle Gruppen besitzt, führte zwar zum gewünschten Produkt, die Reinisolierung war jedoch nur in kleinen Ausbeuten möglich. Zu eindeutigen Produkten führt dagegen die Methode von UGI[267]. Die Umsetzungen des Formamids erfolgt hierbei als Suspension in einem Gemisch aus Triethylamin und Dichlormethan mit einer toluolischen Lösung von Phosgen.

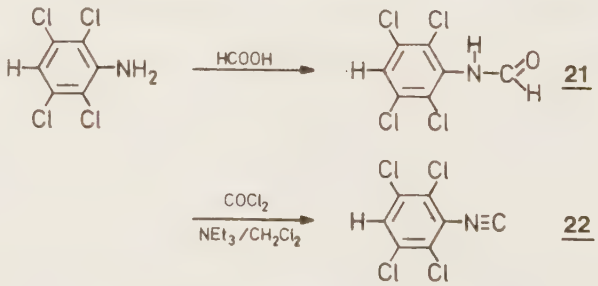
Das 4-Cyanophenylisocyanid (20d) ist extrem instabil und zeigt bei Lagerung unter Stickstoff bei Raumtemperatur innerhalb

kürzester Zeit eine Braunverfärbung.

Die Charakterisierung der Isocyanid-Verbindungen erfolgt in der Literatur nur sehr ungenügend. Oft ist lediglich ein Schmelzpunkt angegeben[267]. Die Identität der Verbindungen 20a-20d ebenso wie aller Vorstufen wurde daher durch IR-, ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse gesichert (siehe experimenteller Teil).

4.3.3. Synthese von 2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid (22)

Weder die Darstellung von 2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid (22) noch die entsprechende Vorstufe wurde bisher in der Literatur beschrieben. 2,3,5,6-Tetrachloranilin läßt sich jedoch auf einfache Weise durch 20-stündiges Erhitzen in 98%-iger Ameisensäure unter Rückfluß formylieren. Die weitere Umsetzung analog der Methode von UGI[267] führt anschließend problemlos zu der gewünschten Verbindung.



Die Charakterisierung der Verbindung 21 und 22 erfolgt mittels IR-, MS-, NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse.

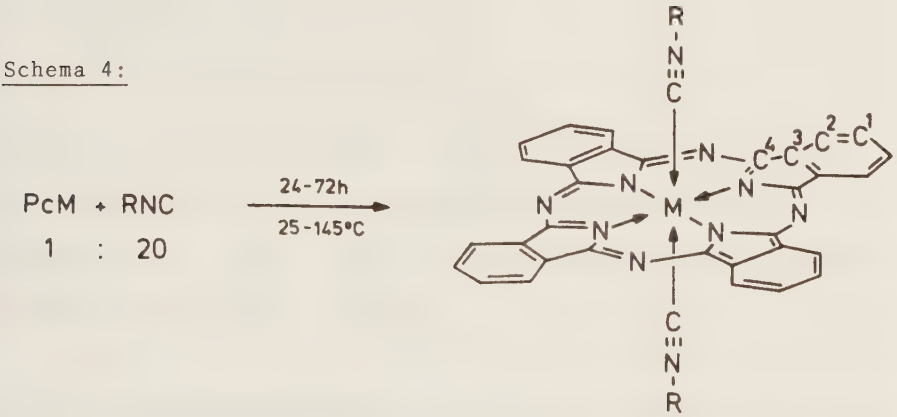
Im Infrarotspektrum von 22 erscheint in Nujol die ν_{NC}-Valenzfrequenz als Dublett (2133, 2125 cm^{-1}). Eine derartige Aufspaltung ließ sich auch schon bei anderen Isocyaniden beobachten[268].

4.3.4. Mit den einzähnigen Isocyaniden t-Butylisocyanid, Cyclohexylisocyanid, Phenylisocyanid, 2,6-Dimethylphenylisocyanid und 2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid bisaxial koordinierte Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe $PcM(RNC)_2$

4.3.4.1. Synthese

Die Synthese der monomeren Bisaddukte $PcM(RNC)_2$ (M = Fe, Ru) erfolgt durch Umsetzung von PcM in Lösung bzw. in der Schmelze des überschüssigen Isocyanid-Liganden (Schema 4).

Schema 4:



M = Fe	Ru	R	Kurzformel
23a	-	$C(CH_3)_3$	t-bu
24a	-	$c\text{-}C_6H_{11}$	c-hx
25a	-	C_6H_5	ph
26a	26b	$2,6\text{-}(CH_3)_2C_6H_3$	Me_2ph
27a	27b	$2,3,5,6\text{-}Cl_4C_6H$	Cl_4ph

Nach der Aufarbeitung fallen 23-27 in Form von dunkelgefärbten mikrokristallinen Pulvern an. Außer 27a und 27b zeigen alle Verbindungen eine sehr gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, besonders in Chloroform. Aus solchen Lösungen lassen sich relativ leicht Einkristalle gewinnen[269].

4.3.4.2. ^{1}H-NMR-Spektroskopie

NMR-spektroskopische Untersuchungen von Phthalocyaninatometallderivaten beschränkten sich Mitte der sechziger Jahre auf entsprechende Verbindungen der Hauptgruppenmetalle. Ab 1966 wurden von KEENEY und Mitarbeitern ausführlich $PcML_2$-Systeme (M = Si, Ge) mit kovalent oder koordinativ gebundene Liganden untersucht, wobei L hauptsächlich raumerfüllende Gruppen sind, die die Verbindung leichter löslich machen[231,270,276]. Erst in neuerer Zeit erweist sich die ^{1}H-NMR-Spektroskopie als allgemeine Methode zur eindeutigen Strukturbestimmung löslicher, axial koordinierter Phthalocyaninatometallderivate, speziell mit den Übergangsmetallen Eisen und Ruthenium[260,229,245,247].

Infolge des ausgeprägten Ringstroms des heteroaromatischen 18π-Elektronensystems erfahren sowohl die Signale der Ringprotonen des Phthalocyaninrings als auch der Protonen der axialständigen Liganden charakteristische Verschiebungen. In Übereinstimmung mit LCAO-MO-Berechnungen[271] auf der Basis des Ringstrommodells erscheinen die Pc-Protonen als typisches AA'BB'-System[272,273] bei tiefem Feld mit Zentren um ca. 9 bzw. 8 ppm. Die Resonanzen der Protonen der axialständigen Liganden sind dagegen durch den Einfluß des Ringstroms generell hochfeldverschoben. Das Ausmaß der Hochfeldverschiebung (Verschiebungsinkremente) in Abhängigkeit

von der Entfernung des betrachteten Protons vom Zentrum des Ringsystems läßt sich qualitativ bzw. halbquantitativ über Modellrechnungen bestimmen[270b,274] und ist in Abb. 19 graphisch dargestellt.

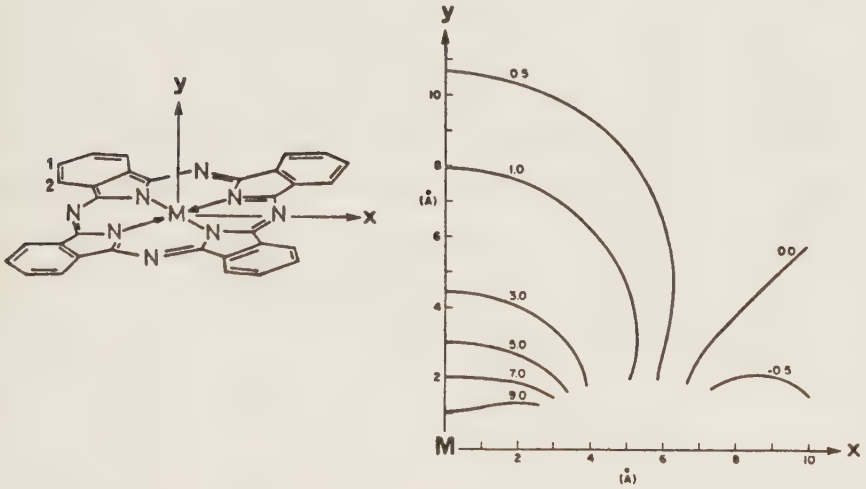


Abb. 19: Graphische Darstellung der Verschiebungsinkremente zu hohem Feld (in ppm) als Linien gleicher Abschirmung[276].

Wegen dieser ausgeprägten Dispersion der chemischen Verschiebung eignen sich Phthalocyaninatometallkomplexe, wie z.B. PcFe und PcRu, zur Verwendung als NMR-Shiftreagenzien[231,274-276].

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden jeweils gesättigte Lösungen der Verbindungen in $CDCl_3$ hergestellt; überschüssiger Feststoff wurde durch Filtrieren abgetrennt. Trotz gesättigter Lösungen ist

die Konzentration im allgemeinen noch so gering ($\sim 10^{-3}$m), daß befriedigende Spektren nur durch Akkumulation mittels FT-Geräten zu erhalten sind.

Die erhaltenen Spektren (Abb. 20-26) von 23-27 belegen die Reinheit und den Diamagnetismus der vermessenen $PcM(RNC)_2$-Addukte. In keinem Fall werden paramagnetische Linienverschiebungen beobachtet[277]. Werden die Lösungen einige Zeit nach der Präperation erneut gemessen, so sind die Signale der freien Liganden erkennbar, die auf einer teilweisen Dissoziation der $PcM(RNC)_2$-Verbindungen beruhen. Die $PcRu(RNC)_2$-Verbindungen 26b (R = Me_2ph) und mit R = t-bu, c-hx, ph[278] erweisen sich hierbei gegenüber $PcFe(RNC)_2$ in Lösung als wesentlich stabiler. Dies steht im Einklang mit den von POMPOSO et al. durchgeführten kinetischen Untersuchungen zur Ligandendissoziation[247] (Vergl. Kapitel 4.3.5.).

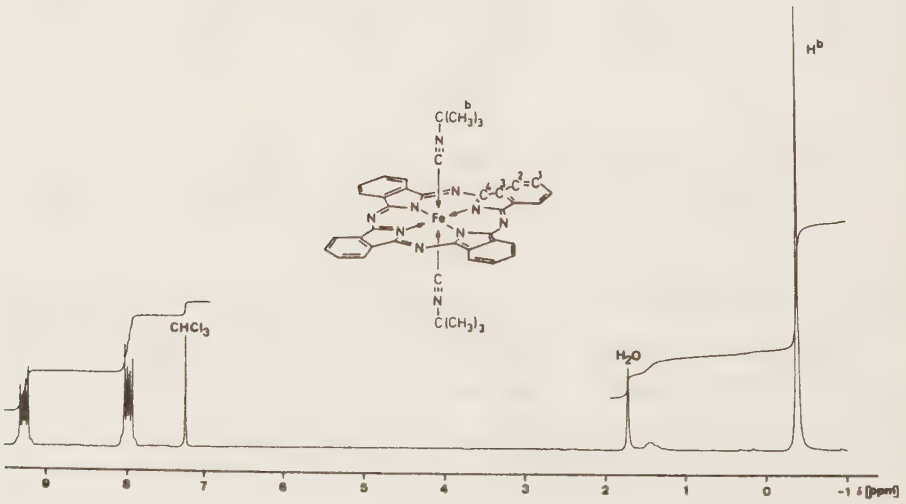


Abb. 20: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz;$CDCl_3$) von $PcFe(t\text{-}buNC)_2$ (23a).

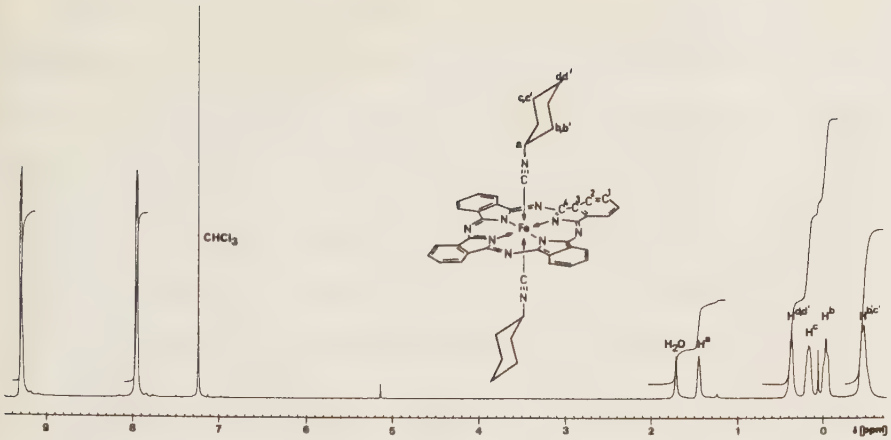


Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz;$CDCl_3$) von $PcFe(c\text{-}hxNC)_2$ (24a).

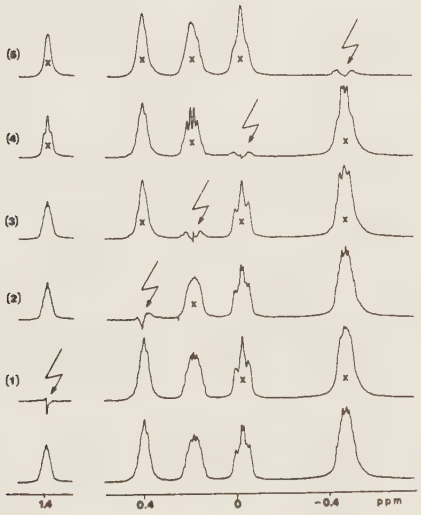


Abb. 22: Selektive Entkopplung der Protonensignale des Liganden an $PcRu(c\text{-}hxNC)_2$; (o): Orginalspektrum; x: im Vergleich zu (o) geändertes Spektrum.

Das aus der Integration abgeleitete Verhältnis PcM : RNC = 1 : 2 beweist die Hexakoordination des Zentralmetalls entsprechend der Formulierung $PcM(RNC)_2$. Die für die freien Liganden RNC = t-buNC, c-hxNC und bzNC charakteristische "long-range"-^{14}N-^{1}H-Kopplung[279,280] tritt in den Metallkomplexen $PcM(RNC)_2$ nicht mehr auf. Diese partielle Spinentkopplung durch Quadrupolrelaxation ist auf die Störung der Symmetrie der elektrischen Feldgradienten um den ^{14}N-Kern durch die Komplexbildung zurückzuführen. Die durch die Koordination des Liganden an das zentrale Metallatom verursachte geringe Tieffeldverschiebung der Ligandenresonanzen[281], wird durch den gegenläufigen Ringstromeffekt des Phthalocyaninsystems deutlich überkompensiert, so daß die Spektren leicht interpretierbar sind (Vergl. Tab. 2).

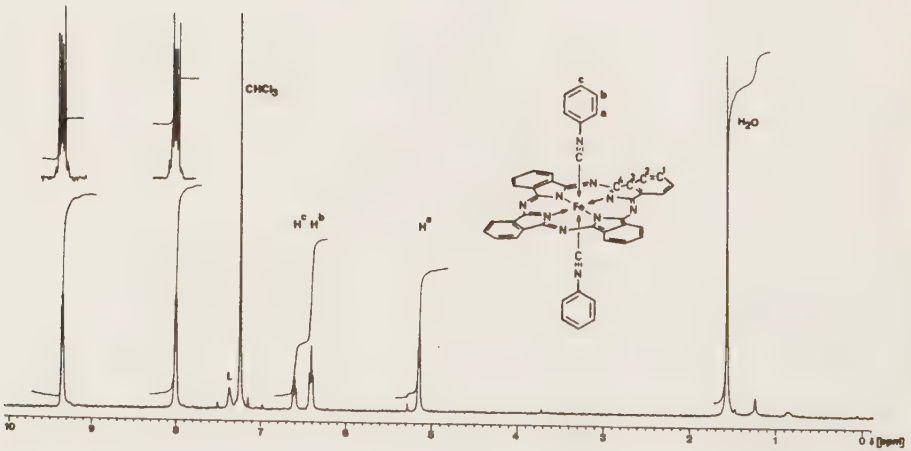


Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz; $CDCl_3$) von $PcFe(phNC)_2$ (25a), L = freier Ligand.

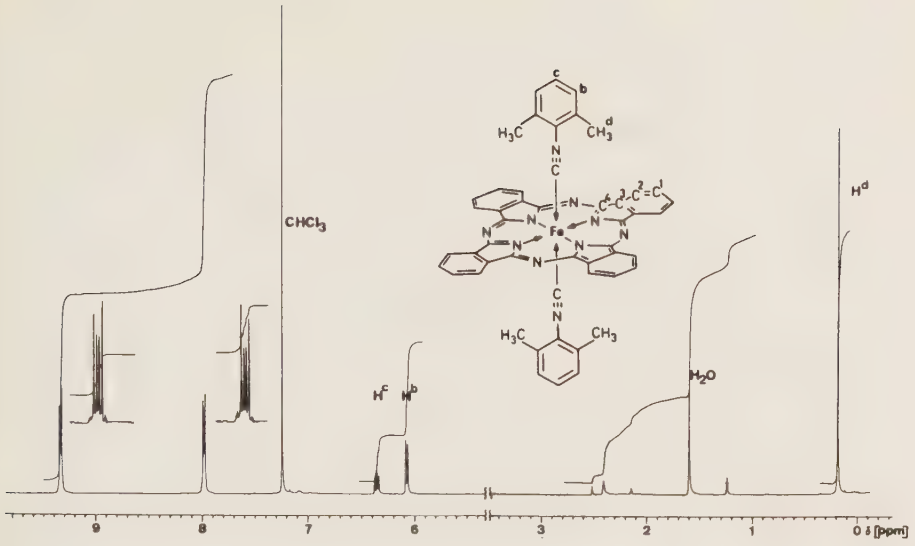


Abb. 24: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz;$CDCl_3$) von $PcFe(Me_2phNC)_2$ (26a).

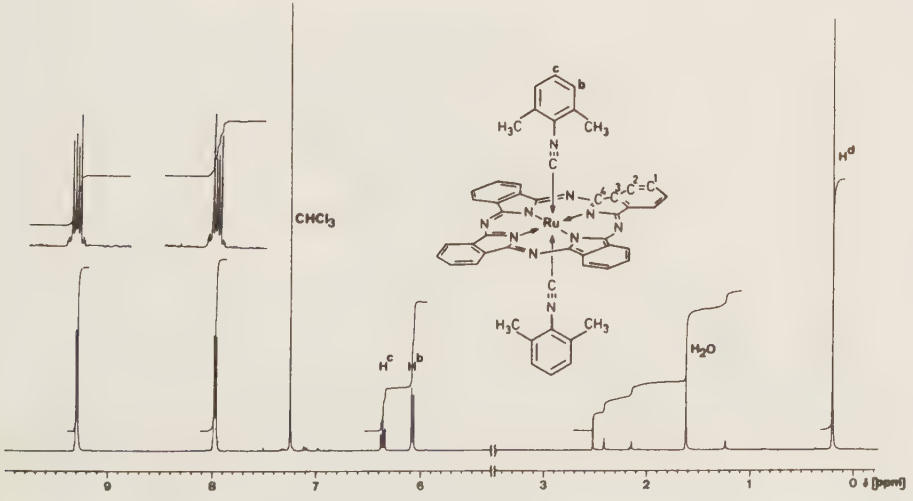


Abb. 25: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz;$CDCl_3$) von $PcRu(Me_2phNC)_2$ (26b).

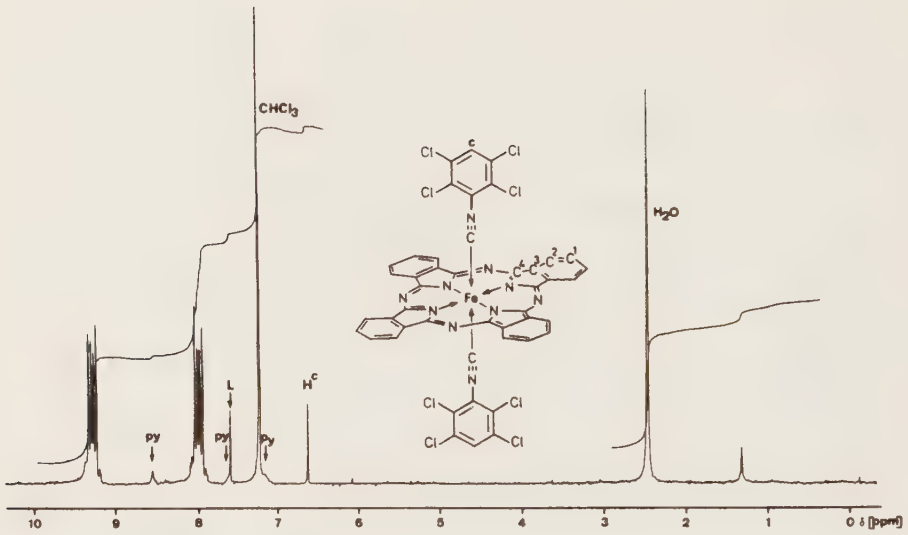


Abb. 26: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz;$CDCl_3$/py-d_5) von $PcFe(Cl_4phNC)_2$ (27a), L = freier Ligand.

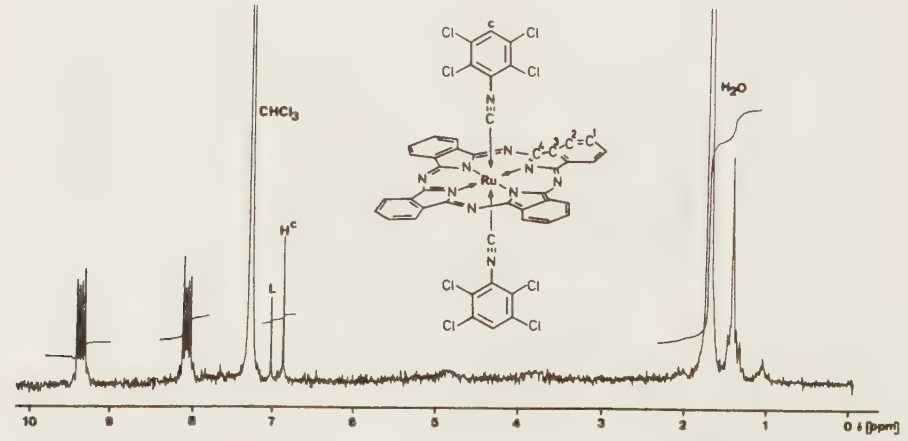


Abb. 27: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz;$CDCl_3$) von $PcRu(Cl_4phNC)_2$ (27b), L = freier Ligand.

Tab. 2: ^{1}H-NMR-Daten der Komplexe 23a - 25a, 26a,b und 27a,b und der freien Liganden in $CDCl_3$. δ in ppm gegen $CDCl_3$ (7.24 ppm) [a].

$PcM(RNC)_2$	Ligand					Phthalocyanin[a)b]	
a M = Fe b M = Ru	H^a	H^b	H^c	$H^{d(d')}$	$H^{b'c'}$		
t-buNC[c] 279) 23a		1.44 t[9H] -0.51 s[18H]				7.95	9.38
c-hxNC[c,279) 24a	3.57 br[1H] ← 1.45 m[2H]	-0.03 m[4H]	1.1 - 1.9 br[10H] 0.16 m[4H]	0.37 m[4H]	→ 0.47 m[8H]	7.95	9.38
phNC[c)] 25a	← 5.15 d[4H]	6.39 t[4H]	7.38 m[5H] 6.59 t[2H]		→	8.00	9.35
Me_2phNC[c)] 26a 26b		← 7.1 br[3H] → 6.07 d[4H] 6.07 d[4H]	6.35 t[2H] 6.36 t[2H]	2.40 s[6H] 0.18 s[12H] 0.20 s[12H]		7.97 7.97	9.33 9.29
Cl_4phNC d) 27a 27b			7.65 s[1H] 6.64 s[1H] 6.83 s[1H]			7.99 8.02	9.30 9.34

a) Vergl. Abb. 21 - 27.

b) AA'BB'-System; ca. 9.3 ppm (C^2-H), ca. 8.0 ppm (C^1-H); Multiplizität: m, Integration [8H].

c) Daten der freien Liganden.

d) Aufgenommen in $CDCl_3$/py-d_5 im Verhältnis 97:3.

Im Spektrum von $PcFe(c\text{-}hxNC)_2$ (24a) läßt sich anhand der chemischen Verschiebung und Integration lediglich H^a sicher zuordnen. Die Interpretation der restlichen Signalgruppen basiert auf Doppelresonanz-Experimenten (Abb. 22) die exemplarisch an $PcRu(c\text{-}hxNC)_2$ (24b) durchgeführt wurden[278]. Eine Unterscheidung zwischen axialen und äquatorialen Protonen in 24 ist unter diesen Aufnahmebedingungen nicht möglich, da Ringinversion des monosubstituierten Cyclohexylsystems eintritt[282]. Anhand der abstandsabhängigen Verschiebungsinkremente, der Integration sowie der jeweiligen Aufspaltungsmuster kann eine eindeutige Zuordnung der Resonanzen der Phenylprotonen des axial koordinierten Liganden in $PcFe(phNC)_2$ (25), $PcM(Me_2phNC)_2$ (26) und $PcM(Cl_4phNC)_2$ (27) erfolgen (Abb. 23-27). Die Übereinstimmung der ^{1}H-NMR-Spektren der PcFe- mit den analogen PcRu-Verbindungen[224] ist nahezu vollständig; die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonenresonanzen betragen maximal 0.19 ppm. Eine Aussage über das σ-Donor/π-Akzeptorverhalten der verschiedenen axialen Liganden in den $PcM(RNC)_2$-Derivaten 23—27 ist nicht möglich. Die beobachteten Differenzen beim Übergang 23→24→25→26→27 sind zu gering, um eine Interpretation auf der Basis einer elektronischen Wechelwirkung mit dem axialen Liganden zu gestatten.

4.3.4.3. ^{13}C-NMR-Spektroskopie

^{13}C-NMR-Daten von $PcFeL_2$-Derivaten wurden bislang für die Liganden 2-Methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, Benzylisocyanid[260], tri-n-Butylphosphin, tri-n-Butylphosphit[248], für die $PcRuL_2$-Derivate nur für die Phosphorliganden veröffentlicht[248].

Zur weiteren Charakterisierung der Bis(isocyanid)addukte 23-27, insbesondere aber zur Untersuchung des Einflusses der Metallkoordination auf die Verschiebung der ^{13}C-Resonanzen des axialen Liganden, wurden daher auch die ^{13}C-NMR-Spektren der Verbindung herangezogen. Entsprechend der geringen Konzentration der gesättigten Lösungen waren zur Aufnahme der Spektren längere Meßzeiten notwendig (5 000 - 15 000 scans, Meßfrequenz 100.6 MHz).

Die Zuordnung der Resonanzen der Pc-Kohlenstoffatome C^1-C^4 für PcRu-Derivate kann mittels Off-Resonance- oder Spin-Echo-Experimenten und Vergleichsdaten vorgenommen werden. Dies wurde exemplarisch an 26b durchgeführt. Von den vier nicht äquivalenten C-Atomen des Pc-Rings geben zwei im Off-Resonance-Spektrum infolge der direkten C-H-Kopplung ein Dublett (C^1, C^2), C^3 und C^4 bleiben Singuletts. Die Signale liegen, wie zu erwarten war, im gleichen Bereich wie bei den entsprechenden Eisenverbindungen[260].

Eine weitere Zuordung der Signale C^1-C^4 ist analog der bei $PcFeL_2$ durchgeführten Interpretation mit Hilfe von Vergleichsdaten des strukturell ähnlichen Dihydrodibenzotetraaza[14]annulens möglich[283].

Die Pc-Signale verschieben sich sowohl in den Fe- als auch in den Ru-Verbindungen in Abhängigkeit vom axialen Liganden um maximal 0.4 ppm (Tab. 3). Im Vergleich von 26a mit 26b und 23a-25a mit den entsprechenden PcRu-Komplexen erscheinen C^1 und C^2 um 0.2 bzw. 0.5-0.9 ppm hochfeldverschoben, während C^3 und C^4 um 0.6 bzw. ca. 0.3 ppm zu höherem Feld verschoben sind.

Das Signal des Isocyanid-C-Atoms zeigt, verursacht durch Kopplung und Quadrupolrelaxation, deutliche Linienverbreiterung. Es

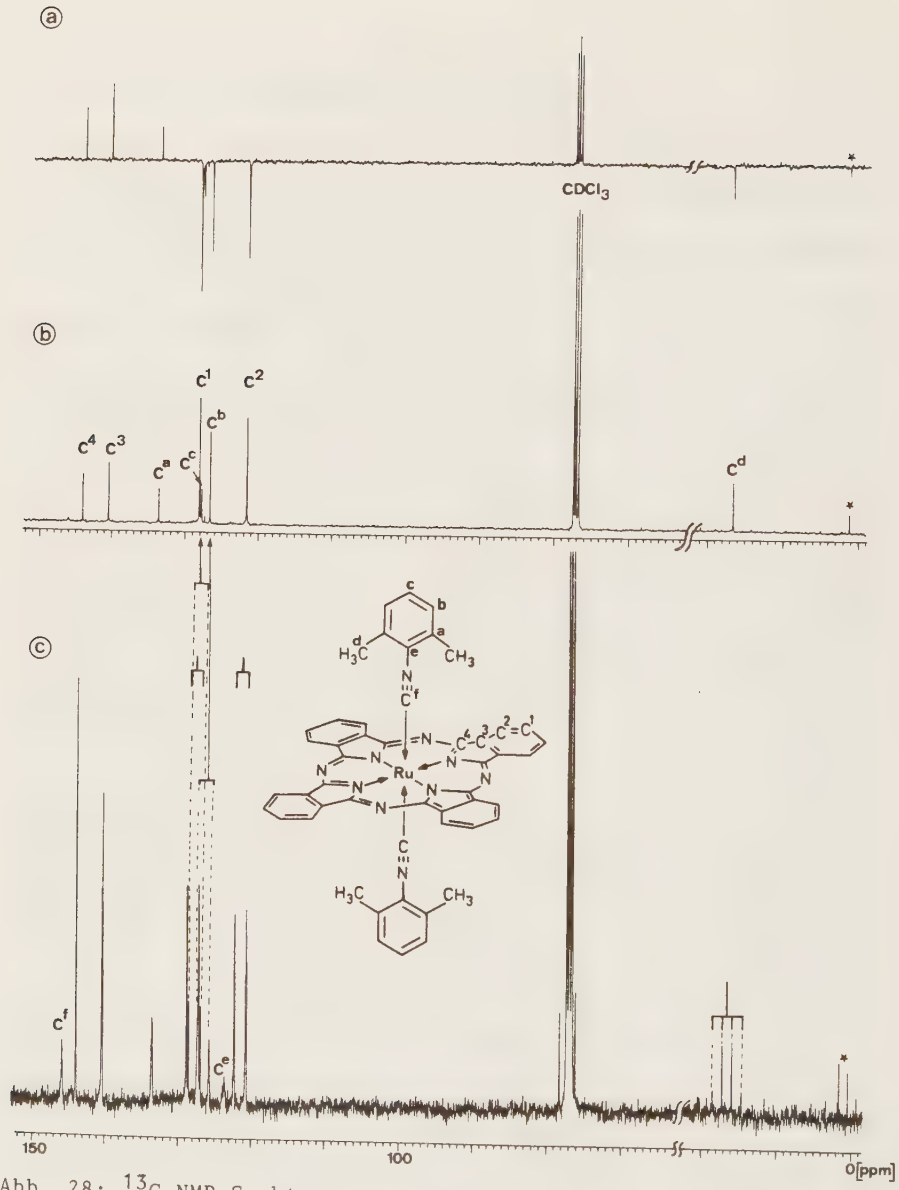


Abb. 28: ^{13}C-NMR-Spektrum von PcRu(Me_2phNC) (26b)

a) Spin-Echo b) ^{1}H-Breitband-Entkopplung

c) Off-Resonance-Entkopplung

★ Verunreinigung des Lösungsmittels.

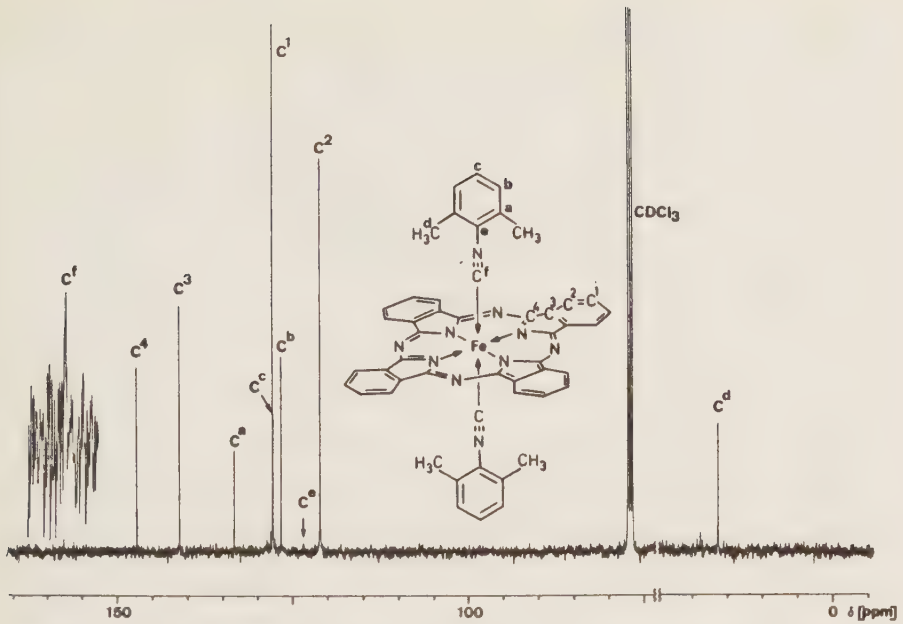


Abb. 29: $^{13}C(^{1}H)$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(Me_2phNC)_2$ (26a).

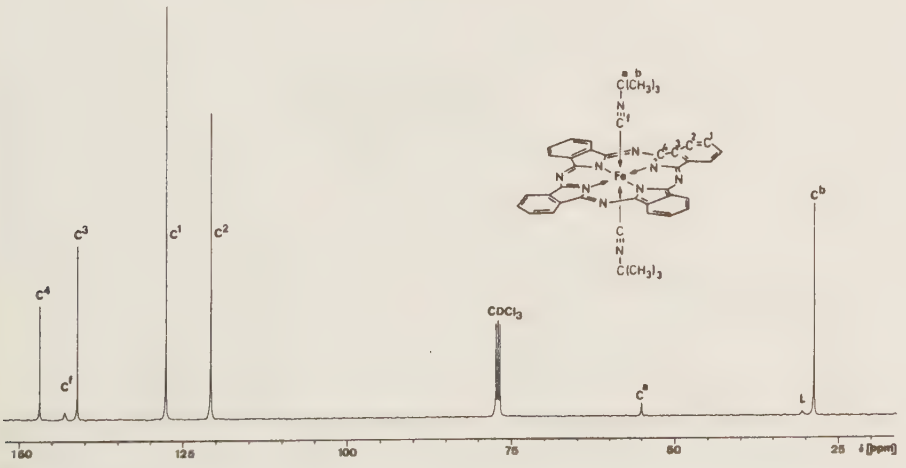


Abb. 30: $^{13}C(^{1}H)$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(t\text{-}buNC)_2$ (23a),
L = freier Ligand.

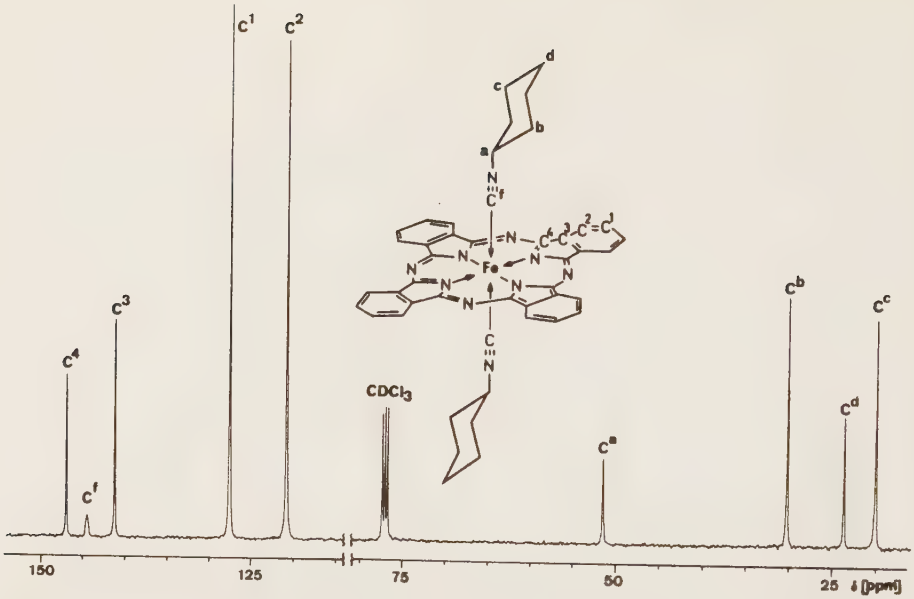


Abb. 31: $^{13}C(^{1}H)$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(c\text{-}hxNC)_2$ (24a).

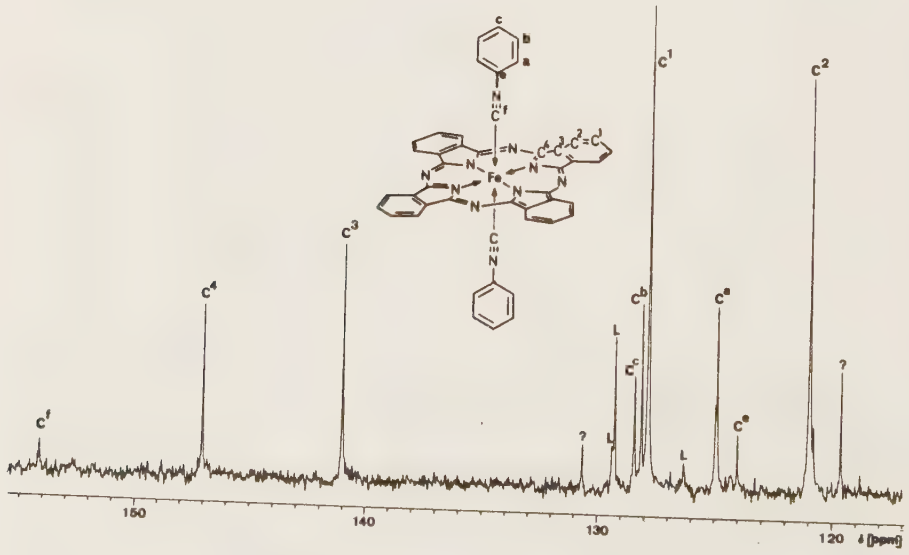


Abb. 32: $^{13}C(^{1}H)$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(phNC)_2$ (25a), L = freier Ligand.

erfährt durch die Koordination des Liganden an das zentrale Metallatom eine starke Hochfeldverschiebung[284], die bei den $PcFe(RNC)_2$-Verbindungen jeweils ca. 10 ppm, bei den entsprechenden Rutheniumkomplexen dagegen ca. 20 ppm beträgt. Dieser Befund steht im Einklang mit der schon früher beobachteten Zunahme der Abschirmung des metallkoordinierten Isocyanid-Kohlenstoffs um ca. 10 ppm beim Übergang zum nächsthöheren Homologen innerhalb einer Gruppe des Periodensystems [284b]. Im Gegensatz zum ^{1}H-NMR wird die chemische Verschiebung eines ^{13}C-Kernes weniger von dem Ringstrom des Phthalocyaninsystems, als vielmehr durch einen paramagnetischen Anteil bestimmt[284,285]. Die durch die Metallkoordination bedingte Verschiebungsdifferenz aller restlichen Kohlenstoffatome beträgt daher gegenüber den freien Liganden in allen $PcM(RNC)_2$- Komplexen nur noch 2-3 ppm.

Im Fall von $PcFe(t\text{-}buNC)_2$ bereitet die Zuordnung der Atome C^a und C^b des axialen Liganden keine Schwierigkeiten (Abb. 30). Durch Vergleich mit Literaturdaten lassen sich auch im $PcFe(c\text{-}hxNC)_2$ die Ligandenresonanzen eindeutig identifizieren. 25a zeigt eine besonders starke Tendenz zur Dissoziation, die sich aufgrund der erforderlichen langen Meßzeit negativ auf die Qualität des ^{13}C-NMR-Spektrums auswirkt. Durch Vergleich mit dem dissozationsstabileren PcRu-Derivat[224] und den Werten des freien Liganden ist auch in diesem Fall eine eindeutige Zuordnung möglich. Das quartäre C-Atom C^e in 26a,b ist wie das Isocyanid-C-Atom erst nach entsprechend langer Meßzeit zu detektieren. Während z.B. im Spin-Echo- bzw. breitbandentkoppelten Spektrum nach ca. 5000 scans erst ansatzweise die Signale des Isocyanidkohlenstoffatoms und C^e zu sehen sind, heben sie sich nach 24 000 scans eindeutig vom Grundrauschen ab (Abb. 28). Die Zuordnung der Signale bei

Tab. 3: ^{13}C-NMR-Daten der Komplexe 23a -26a und der freien Liganden in $CDCl_3$. δ in ppm gegen $CDCl_3$ (77.0 ppm) [a].

		Ligand						Phthalocyanin			
		C^a	C^b	C^c	C^d	C^e	C^f	C^1	C^2	C^3	C^4
	t-buNC[b] 284c)	54.1	30.2	-	-	-	153.2	-	-	-	-
23a	PcFe(t-buNC)	55.0	28.7	-	-	-	143.0	127.5	120.8	141.1	146.9
	c-hxNC[b]c) 285)	51.5	32.8	22.8	25.1	-	156.0	-	-	-	-
24a	PcFe(c-hxNC)$_2$	51.4	30.2	20.0	23.6	-	144.4	127.5	120.6	141.2	146.9
	phNC[b] 284c)	126.3	129.4	129.5	-	126.7	164.8	-	-	-	-
25a	PcFe(phNC)$_2$	125.0	128.2	128.5	-	124.0	154.2	127.9	121.0	141.1	147.1
	Me_2phNC[b,c] 285)	134.6	127.9	128.7	18.7	127.3	169.5	-	-	-	-
26a	PcFe(Me_2phNC)$_2$	133.3	126.5	127.7	16.3	123.6	158.0	127.7	121.0	141.1	147.1
26b	PcRu(Me_2phNC)$_2$	133.5	126.6	127.7	16.5	123.4	145.7	128.0	121.5	140.4	144.0

a) Für die Zuordnung der C-Atome siehe Abb. 28 - 32.

b) Daten der freien Liganden.

c) Aufgenommen in $CCl_4/CDCl_3$/TMS im Verhältnis 75:23:2.

128.5 ppm und 124.0 ppm zu C^c und C^e im Spektrum von 25a,b sowie der Signale bei ca. 133.4 und ca. 123.5 ppm zu C^a und C^e im Spektrum von 26a,b wird zusätzlich durch einen Intensitätsvergleich mit den übrigen Signalen gestützt. 27 hat eine ähnliche Dissoziationsanfälligkeit wie 25. Durch die 4-fache Chlorsubstitution sind nur Signale mit niedriger Intensität zu erwarten. Wegen der daher notwendigen extrem langen Meßzeiten wurde auf ein entsprechendes ^{13}C-Experiment verzichtet.
Außer dem Isocyanidkohlenstoffatom, erscheint lediglich noch das zur N≡C-Gruppe α-ständige C-Atom in den Eisenverbindungen um bis zu 0.5 ppm gegenüber den entsprechenden Rutheniumverbindungen tieffeldverschoben. Die restlichen Signallagen des axialen Liganden sind identisch.

4.3.4.4. IR- und FIR-Spektroskopie

Wegen der Komplexität des Makrocyclus konnten bisher nur einzelne Banden im IR-Spektrum von PcM-Derivaten zugeordnet werden[195,234,286]. Die Veränderung der IR-Spektren bei koordinierten Verbindungen $PcML_2$ und $[PcML]_n$ M = Fe, Ru können daher oft nur phenomenologisch beschrieben werden[219,235,287-291]. Folgende Banden, die sich, bei Austausch des Zentralmetalls Eisen durch Ruthenium bzw. nach axialer Koordination von Liganden an diese Metallmakrocyclen, nicht oder nur geringfügig (maximal 10 cm^{-1}) ändern, lassen sich den Schwingungen des Metallmakrocyclus zuordnen: 1610, 1420, 1330, 1290, 910, 775, 755, 730 cm^{-1}. Bei allen PcRu-Derivaten ist stets unterhalb (1490 cm^{-1}), bei PcFe-Derivaten stets oberhalb (1510 cm^{-1}) von 1500 cm^{-1} eine Bande zu erkennen. Im Bereich zwischen 1060-1130 cm^{-1} sind

weitere deutliche Unterschiede zwischen PcFe und PcRu-Derivaten vorhanden. Während im β-PcFe vier Banden (1070 sh, 1082, 1095 sh, 1128 cm^{-1}) zu beobachten sind, fehlt im PcRu (1120, 1098, 1070 cm^{-1}) die Bande um 1080 cm^{-1}. Nach Komplexierung ist in $PcFeL_2$ (L = N-Ligand) oft eine Erhöhung der Bandenzahl (bis zu fünf) festzustellen. Diese neuen Banden können ebenfalls als Absorptionen des Pc-Makrocyclus interpretiert werden[288,291]. In $PcRuL_2$ (L = N-Ligand) und in PcM(RNC) M = Fe, Ru sind in diesem Bereich die IR-Spektren wesentlich übersichtlicher. Während in vielen PcRu-Derivaten das Fehlen der Bande bei 1100 cm^{-1} charakteristisch für eine vollständige Umsetzung ist, ist in den analogen PcFe-Derivaten gerade hier eine intensive Absorption erkennbar. Im Bereich zwischen 700 und 800 cm^{-1} ist nach Komplexierung in den IR-Spektren der PcFe- und PcRu-Derivate die gleiche Intensitätsabfolge der IR-Absorptionen festzustellen. Die deutliche Intensitätsabnahme der Bande um 780 cm^{-1} bzw. Intensitätszunahme der Bande um 755 cm^{-1} kann dabei als qualitativer Hinweis für die erfolgte Umsetzung zu einem axialen koordinierten Derivat gewertet werden.

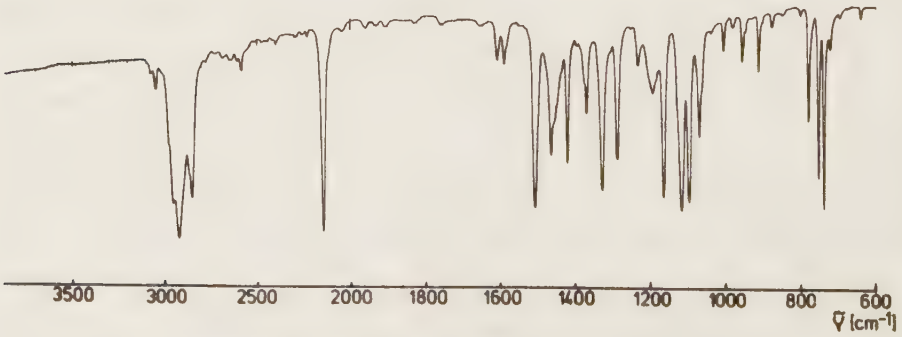


Abb. 33: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(t\text{-}buNC)_2$ (23a).

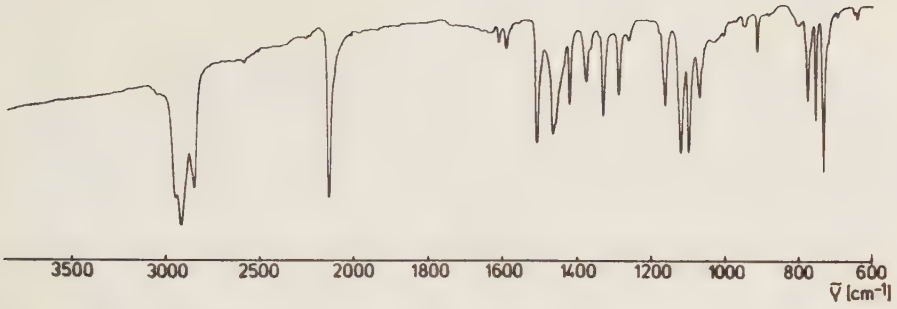


Abb. 34: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(c\text{-}hxNC)_2$ (24a).

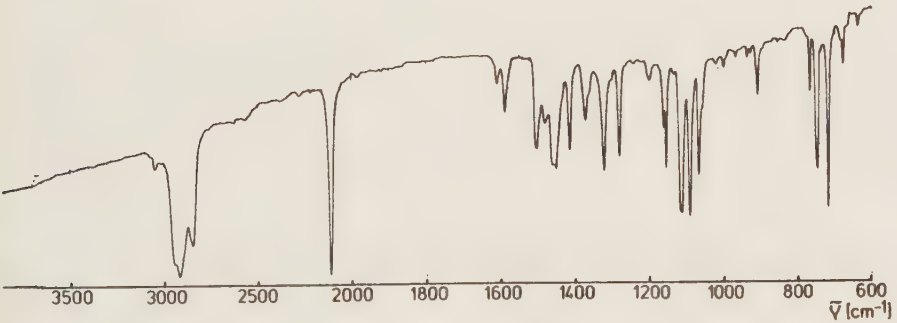


Abb. 35: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(phNC)_2$ (25a).

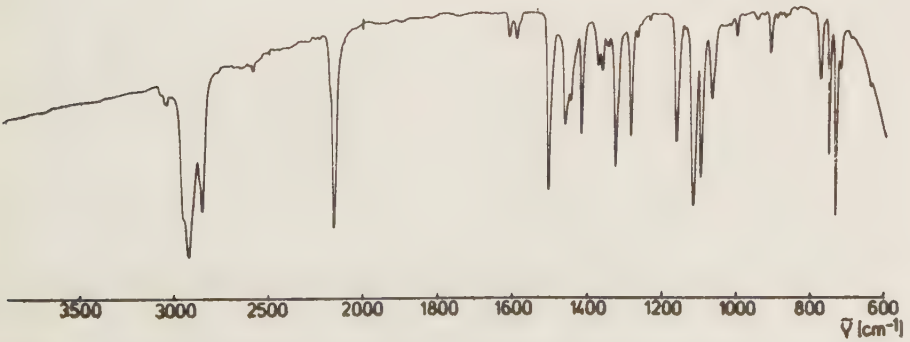


Abb. 36: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(Me_2phNC)_2$ (26a).

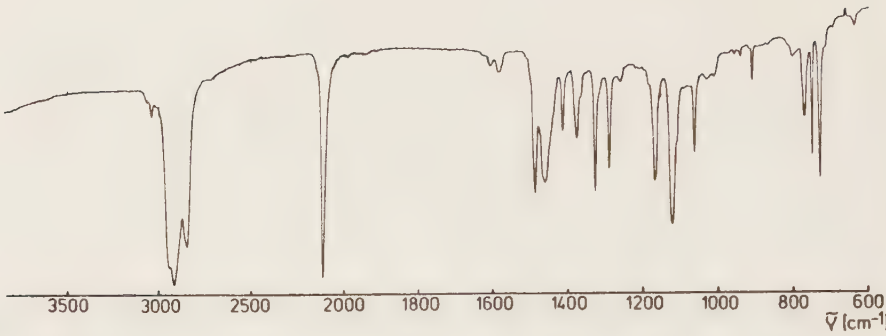


Abb. 37: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(Me_2phNC)_2$ (26b).

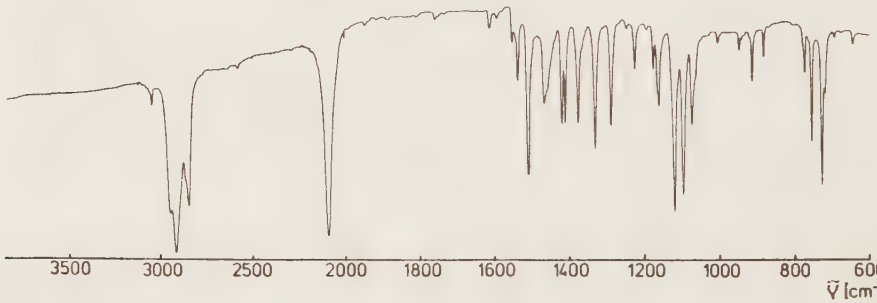


Abb. 38: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(Cl_4phNC)_2$ (27a).

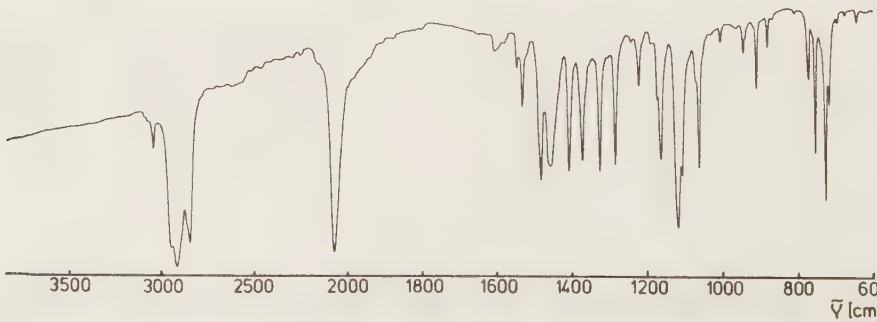


Abb. 39: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(Cl_4phNC)_2$ (27b).

Die weiteren im IR-Spektrum von PcFe- und PcRu-Verbindungen auftretenden Banden können dem axial koordinierten Liganden zugeordnet werden.

In den IR-Spektren der $PcM(RNC)_2$-Komplexe (M = Fe, Ru) erscheint wie bei den freien Liganden die charakteristische N≡C-Valenzschwingung der Isocyanid-Liganden als intensivste Bande um 2100 cm^{-1}. Bei Aufnahme als Film konnten für die freien Liganden

Tab. 4: N≡C-Valenzfrequenz von $PcM(RNC)_2$ in [cm^{-1}][a)]

Verbindung	M = Fe	Ru	freier Ligand
$PcM(t\text{-}buNC)_2$	2154 C	2145 C	2138 C
	2150 N	2143 C	2138 F
$TPPM(t\text{-}buNC)_2$	-	2106 B[297)]	-
$TBPM(t\text{-}buNC)_2$	2132 N[293)]	-	-
$PcM(c\text{-}hxNC)_2$	2164 C	2153 C	2144 C
	2157 N	2153 N	2138 F
$PcM(phNC)_2$	2136 C	2126 C	2138 C
	2120 N	2110 N	2126 F
$TBPM(phNC)_2$	2105 N[293)]	-	-
$PcM(Me_2phNC)_2$	2133 C	2122 C	2122 C
	2122 N	2119 N	2122 N
$PcM(Cl_4phNC)_2$	2089 N	2075 N	2133 N 2125

a) C: aufgenommen in $CHCl_3$ als Lösungsmittel
B: aufgenommen in Benzol als Lösungsmittel
N: aufgenommen als Verreibung in Paraffinöl
F: aufgenommen als Film

mit der Literatur übereinstimmende Werte gefunden werden. Die Lage der ν_{NC}-Valenzfrequenz ist jedoch stark von der Aufnahmetechnik abhängig. Für eine vergleichende Betrachtung wurden daher alle freien Liganden , die synthetisierten Verbindungen 23a-25a, 26a,b, 27a,b und die analogen Ru-Verbindungen[292] gelöst in Chloroform aufgenommen (Tab. 4).

Betrag und Vorzeichen der Verschiebung der $\nu_{N\equiv C}$-Absorption beim Übergang vom freien zum metallkoordinierten Liganden stehen im Zusammenhang mit den jeweiligen σ-Donor- bzw. π-Akzeptor-Anteilen der Metall-Ligand-Bindung[250]. Das Ausmaß der σ-Donor- und π-Akzeptorbindung in $PcM(RNC)_2$-Komplexen wird sowohl durch den organischen Rest R der axialen Liganden als auch durch die Partialladung am Zentralmetall und die elektronischen Eigenschaften des äquatorialen makrocyclischen Ligandensystems beeinflußt. Der Vergleich der $\nu_{N\equiv C}$-Werte der $PcM(RNC)_2$-Komplexe mit den Daten der freien Liganden (Tab. 4) bestätigt die hinsichtlich der π-Akzeptoreigenschaften erwarteten Unterschiede zwischen alkyl- und arylsubstituierten Isocyaniden[294,295]. Während für 23 und 24 ein geringer Anstieg der N≡C-Valenzfrequenz beobachtet wird, sinkt sie beim Bis(phenylisocyanid)addukt 25 unter den Wert des freien Liganden. Diese im Vergleich zu den Komplexen 23 und 24 deutlich ausgeprägte π-Akzeptorverhalten des axialen Liganden phNC in 25 kann qualitativ im Sinne einer Delokalisierung der durch die Rückbindung vom Metall zur koordinierenden Isocyanidgruppe übertragenen Ladung in π^*-Orbitalen des Phenylrings erklärt werden. Demgegenüber ist bei alkylsubstituierten Isocyaniden keine derartige Mesomeriestabilisierung möglich; mithin kommt der Rückbindung in solchen Systemen geringere Bedeutung zu.

Durch geeignete Substitution am Phenylring von arylsubstituierten Isocyaniden kann jedoch auch deren π-Akzeptorverhalten stark beeinflußt werden (Tab. 4).

Der Einfluß des Zentralmetalls auf das Ausmaß der π-Rückbindung zum axialen Liganden ist aus dem Vergleich der $\nu_{N\equiv C}$-Werte der analogen Fe- und Ru-Verbindungen ersichtlich. In den $PcM(RNC)_2$-Derivaten besitzen die Eisen-Verbindungen jeweils eine um ca. 10 cm^{-1} erhöhte Absorptionsfrequenz der N≡C-Valenzschwingung. Dies spricht für eine stärkere Rückbindung in den Rutheniumkomplexen[296]. Schließlich wird die π-Rückbindung zum Isocyanidliganden auch durch den planaren Makrocyclus beeinflußt, welcher ebenfalls um π-Elektronendichte konkurriert. Beispielsweise fungiert das Tetraphenylporphinsystem (TPP) und das Tetrabenzoporphyrinsystem (TBP) im Vergleich zum Phthalocyaninring als schlechterer π-Akzeptor[246b,247]. Als Konsequenz ist eine verstärkte Rückbindung zum axialen Liganden zu erwarten, die sich in einer erniedrigten N≡C-Valenzfrequenz in den entsprechenden Isocyanidkomplexen widerspiegelt[247,293,297].

Die FIR-Spektren der Verbindungen 23-27 sind in Abb. 40 dargestellt. Die einzigen Zuordnungsvorschläge für Schwingungen von $PcFeL_2$-Addukte im FIR-Bereich sind von ZOCCHI für L = 4-Methylpyridin mit $\gamma(M\text{-}N_{Pc})$ = 330 cm^{-1} und $\delta(N_{Pc}\text{-}N\text{-}N_{Pc})$ = 160 cm^{-1} bekannt[287]. Von PcRu-Derivaten sind in der Literatur noch keine FIR-Daten beschrieben. Daher sind definierte Zuordnungen praktisch nicht möglich. Durch Vergleich mit der Ausgangsverbindung PcFe können die Banden um 640, 570, 510, 440, 300 und 230 cm^{-1}, die auch bei andersartig gebundenen Liganden (N,S-Liganden)[286]

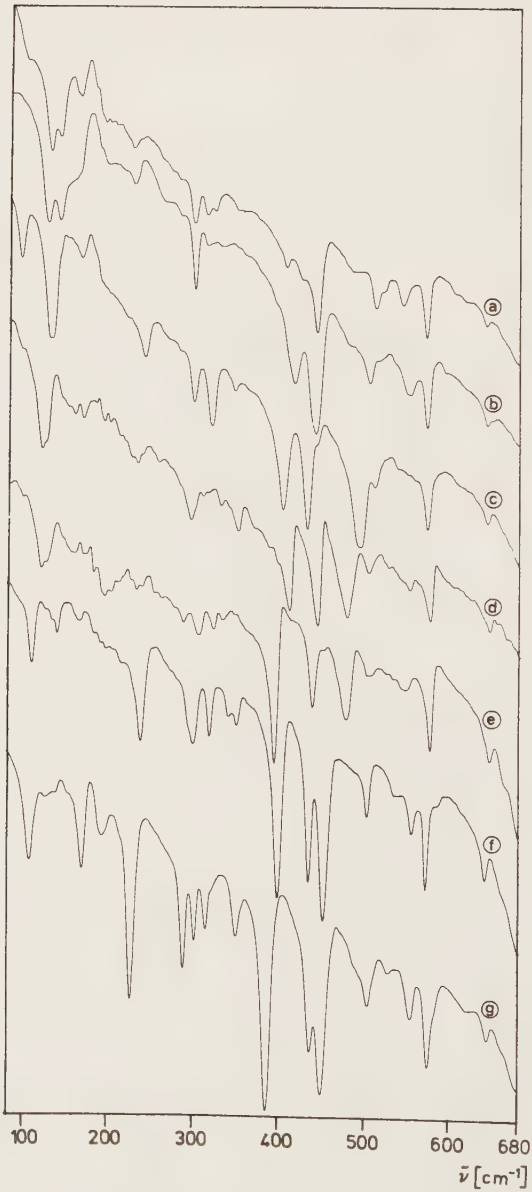


Abb. 40: FIR-Spektren (Polyethylen)

a) 23, b) 24, c) 25, d) 26a, e) 26b, f) 27a, g) 27b.

auftauchen, Schwingungen des PcFe-Makrocyclus zugeordnet werden. In diesen Bereichen lassen sich im allgemeinen auch in den PcRu-Derivaten Banden detektieren. Zusätzliche strukturelle Informationen konnten aus den FIR-Spektren nicht abgeleitet werden.

4.3.4.5. UV/VIS-Spektroskopie

Die Form der UV/VIS-Spektren von Phthalocyanin-Verbindungen wird im wesentlichen durch π-π^*-Übergänge innerhalb des heteroaromatischen 18π-Elektronensystems des Makrocyclus geprägt. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen[298], kann die intensive elektronische Absorption zwischen 600-700 nm (Q- oder α-Bande) und zwischen 330-350 nm (Soret- oder B-Bande) als $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang interpretiert werden. Die Zuordnung weiterer intensitätsschwächerer Absorptionen um 415 bzw. 475 nm zu einem Fe$\rightarrow$L[299] oder einem L$\rightarrow$Pc-CT-Übergang[300] wird in der Literatur bisher noch kontrovers diskutiert[301].

Die elektronischen Anregungsspektren der gutlöslichen PcM$(RNC)_2$-Verbindungen wurden in Chloroform als Lösungsmittel aufgenommen (Tab. 5). Die gleiche Lage der intensiven Absorptionen innerhalb der Reihe der PcFe$(RNC)_2$-Derivate 23a-27a und der Reihe der analogen Rutheniumverbindungen 23b-25b[224] und 26b-27b legt den Schluß nahe, daß der organische Rest R des axialen Liganden, ungeachtet dessen unterschiedlich ausgeprägten Fähigkeit zur π-Rückbindung, keinen großen Einfluß auf die elektronische Struktur des äquatorialen Makrocyclus hat.

In Phthalocyaninen mit Metallen der 4. Hauptgruppe wird beim Übergang von Silicium nach Zinn eine Rotverschiebung der Q- und

Tab. 5: UV/VIS-Daten der $PcM(RNC)_2$-Komplexe 23-27, aufgenommen in $CHCl_3$.

Komplex		λ_{max} [nm]			
$PcFe(t\text{-}buNC)_2$	(23a)	658	598	397sh	326
$PcFe(c\text{-}hxNC)_2$	(24a)	658	598	396sh	325
$PcFe(phNC)_2$	(25a)	658	598	-	325
$PcFe(Me_2phNC)_2$	(26a)	658	598	393sh	325
$PcFe(Cl_4phNC)_2$	(27a)	664	598	385sh	324
$PcRu(Me_2phNC)_2$	(26b)	646	584	-	314
$PcRu(Cl_4phNC)_2$	(27b)	644	584	354sh	303

Soret-Bande beobachtet[156]. Dies wird mit der abnehmenden Elektronegativität des Zentralmetalls erklärt, die zu einer Erhöhung der Ladungsdichte im Makrocyclus und damit zu einer Erhöhung der Energie des $a_{2u}(\pi)$-HOMO führt[302].

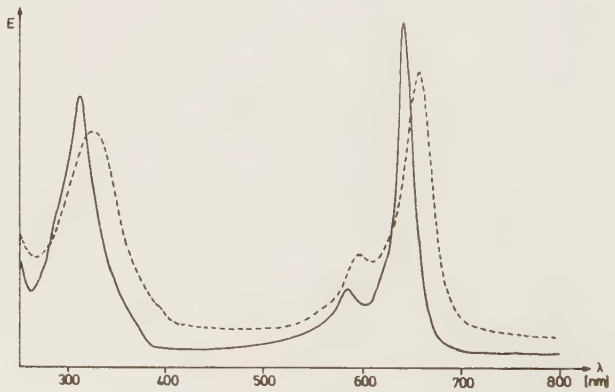


Abb. 41: UV/VIS-Spektrum von $PcM(Me_2phNC)_2$ (M = Fe---, Ru——), aufgenommen in Chloroform.

In den $PcM(RNC)_2$-Verbindungen ist dagegen beim Übergang von Eisen zu Ruthenium als zentralem Metallatom eine deutliche hypsochrome Verschiebung der Q- und der Soret-Bande erkennbar (Vergl. Abb. 40). Dies kann durch die Koordination eines zur Aufnahme von π-Rückbindungsanteile befähigten axialen Liganden (π-Akzeptor) erklärt werden. Durch die stärkere Befähigung des Rutheniums zur Rückbindung zum axialen Liganden (vgl. IR-Daten) ergibt sich gleichzeitig eine erhöhte Rückbindung vom Makrocyclus zum Metall.

4.3.4.6. Thermische Analyse

Die thermische Stabilität von Metallphthalocyaninderivaten läßt sich mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) bestimmen[303]. Die thermische Zersetzung von Koordinationskomplexen erfolgt im allgemeinen durch Bruch der Metall-Ligand-Bindung. Unter der Voraussetzung der unzersetzten Verflüchtigung des abgespaltenen Liganden und infolge der hohen Temperaturstabilität von PcFe[304] bzw. PcRu[224] unter Luftabschluß, führt dies entsprechend der folgenden Gleichung zu definierten Endprodukten:

$$PcML_2 \xrightarrow[N_2\text{-Atmosphäre}]{\Delta} PcM + 2\,L$$

Der durch den abgespaltenen flüchtigen Liganden L auftretende Massenverlust läßt sich mit der Thermogravimetrie (TG) verfolgen und zur Bestimmung der Stöchiometrie der Verbindung verwenden. Gleichzeitige differentialthermogravimetrische Aufzeichnungen (DTG-Signal als Ableitung der TG-Kurve) ermöglichen u.a. die genauere Bestimmung des Temperaturintervalls in dem der Massenverlust stattfindet.

Tab. 6: Thermische Analyse von 23a,b-27a,b[a)292].

Verbindung		Abspaltung der Liganden (TG)		DTA-Signal[b)]
		Temperatur-bereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	T_{max} [°C]
23a	$PcFe(t\text{-}buNC)_2$	165-250	22.6/22.4	245 -
24a	$PcFe(c\text{-}hxNC)_2$	200-290	27.8/27.7	285 -
25a	$PcFe(phNC)_2$	180-265	26.6/18.8[c)]	260 -
26a	$PcFe(Me_2phNC)_2$	225-295	31.6/31.9	295 -
27a	$PcFe(Cl_4phNC)_2$	235-340	45.9/44.5[e)]	330 -
23b	$PcRu(t\text{-}buNC)_2$	165-250	21.3/20.7	245 -
24b	$PcRu(c\text{-}hxNC)_2$	240-310[d)] 310-350	26.2/25.4	300 -
25b	$PcRu(phNC)_2$	230-310	25.2/20.4[c)]	305 -
26b	$PcRu(Me_2phNC)_2$	295-350[d)] 350-410	30.0/29.8	360 - g)
27b	$PcRu(Cl_4phNC)_2$	280-370 370-435	44.0/41.8[f)]	g) 430 -

a) Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ca. 500°C, TG-Rückstand β-PcFe bzw. PcRu. b) +: exotherm, -: endotherm.

c) Kein deutliches Ende der Zersetzungsstufe, Massenverlust bis 500°C: 25a: 28.8%; 25b: 28.7%, Phenylisocyanid ist äußerst instabil und lagert sich bereits bei Raumtemperatur zu Indigofarbstoffen um.

d) Die Abspaltung des Liganden erfolgt in zwei ineinander übergehenden Stufen. e) Rückstand enthält noch ~1.5% Cl (EA).

f) Rückstand enthält noch ~3.0% Cl (EA).

g) Kein DTA-Signal erkennbar.

Die Ergebnisse der simultanen TG/DTG/DTA-Untersuchung der Verbindung 23-27 sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Alle DTA-Signale sind endotherm. Außer bei $PcM(t\text{-}buNC)_2$ (M = Fe, Ru) (23) sind die Rutheniumverbindungen bis zu 70°C thermisch stabiler als die analogen Fe-Verbindungen. Bei 24b, 26b und 27b ist eine Abspaltung des Liganden in zwei Stufen zu beobachten. Die bei 27a,b beobachtete geringe Abweichung der experimentellen Gesamtabspaltung gegenüber dem theoretisch berechneten Wert, kann einer thermischen Zersetzung des um 330°C bzw 400°C freigesetzten Liganden zugeschrieben werden. Der Elementaranalyse zufolge enthält der TG-Rückstand 1.5 bzw. 3.0% Chlor, welches für die

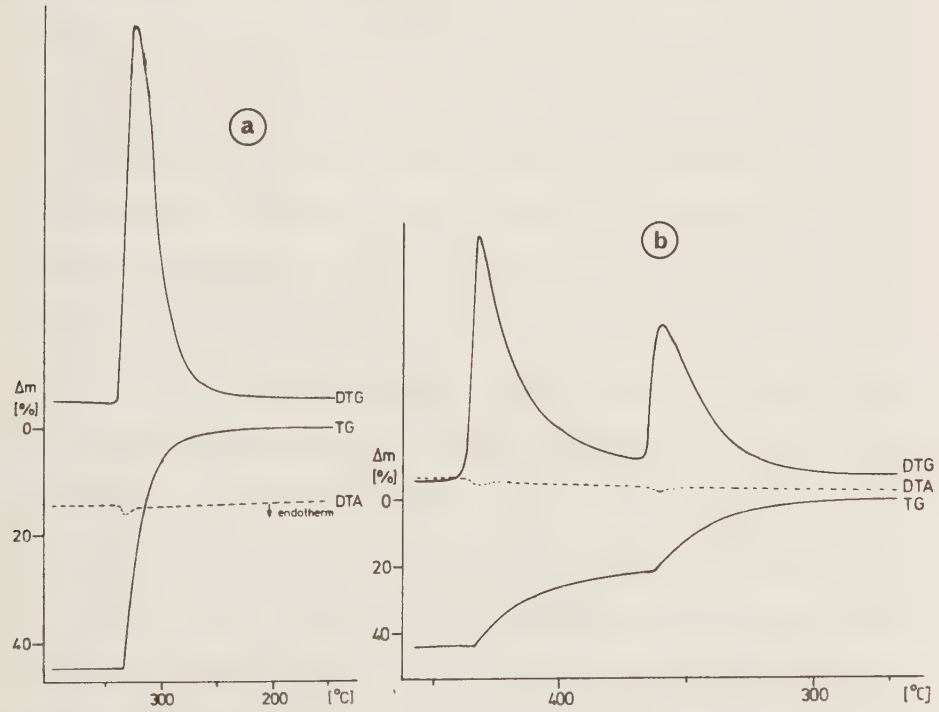


Abb.42: Simultane TG/DTG/DTA von $PcM(Cl_4phNC)_2$

a) M = Fe, b) M = Ru.

Anwesenheit von nicht flüchtigen Zersetzungsprodukten des Liganden spricht. Die Umrechnung zeigt, daß diese Cl-Menge genau der Masse des fehlenden Liganden entspricht.

4.3.4.7. Massenspektroskopie

Massenspektroskopische Untersuchungen an Phthalocyaninen sind bereits seit Anfang der sechziger Jahre bekannt[305-307]. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit von Phthalocyaninen sind bei direktem Probeneinlaß (Elektronenstoßionisation) Temperaturen um 350°C erforderlich. Hexakoordinierte PcM(II)L_2-Derivate konnten daher bei direktem Probeneinlaß massenspektroskopisch bisher noch nicht nachgewiesen werden. Beim Aufheizen wird die koordinative M-L-Bindung gespalten bevor der Komplex verdampft. Neben dem L^+-Molekülpeak wird daher bei weiterer Temperatursteigerung als Peak höchster Masse stets der Fragmentpeak $(PcM)^+$ des Rumpfphthalocyanins detektiert. Geeigneter zur Detektion des Molekülpeaks schwerflüchtiger Verbindungen sind deshalb massenspektroskopische Methoden, die auf dem Prinzip der Desorptionsionisation beruhen[308,309].

Während im Fall der $PcFe(RNC)_2$-Verbindungen 23-27 auch mit der schonenden Felddesorptionsmethode kein $[PcFe(RNC)_2]^+$-Peak erhalten wird, ist die Ru-C(Isocyanid)-Bindung in den $PcRu(RNC)_2$-Derivaten R = t-bu, bz, ph, c-hx jedoch hinreichend stabil, um die Detektion des Molekülpeaks zu gestatten[224,278]. Im FD-MS von $PcRu(Me_2phNC)_2$ und $PcRu(Cl_4phNC)_2$ tritt dagegen neben dem $[PcRu(Me_2phNC)]^+$-Peak nur noch eine Signalgruppe bei m/e = 1228 $[(PcRu)_2]^+$ auf. Im FD-Massenspektrum von $PcRu(c\text{-}hxNC)_2$ läßt sich ein Massenpeak $[PcRu(RNC)]_2^+$ detektieren[224,278]. Gewisse

$PcRu(RNC)_2$-Derivaten scheinen also unter den im Spektrometer herrschenden Bedingungen Dimere mit einer Metall-Metall-Bindung bilden zu können. Inwieweit dieses Phänomen in synthetisch präperativem Maßstab Anwendung findet, bleibt weiteren Untersuchungen überlassen[310].

4.3.4.8. ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie

Einen direkten Einblick in die chemische Umgebung des Zentralmetallatoms Eisen ist mit Hilfe der ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie möglich[311]. Die drei Parameter Isomerieverschiebung δ, elektrische Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und magnetische Aufspaltung E_M beinhalten im Prinzip alle Informationen die zur Beschreibung eines Fe-Komplexes bezüglich seiner elektronischen Eigenschaften (z.B. Oxidationsstufe des Zentralmetalls) und seiner Molekülgeometrie nötig sind. Gleichwohl ist es oft schwierig oder nahezu unmöglich den Gesamteinfluß auf den jeweiligen Parameter in die einzelnen ursächlichen Beiträge zu zerlegen. So ist z.B. prinzipiell aus der Isomerieverschiebung direkt der Oxidationszustand des Mößbauer-Nukleids bestimmbar, praktisch ist dies jedoch nur an rein ionischen Verbindungen möglich. Sind jedoch zusätzlich kovalente Bindungsanteile vorhanden, so ist nur noch bedingt eine Koorelation von δ mit dem formalen Oxidationszustand möglich.
Inzwischen wurde eine ganze Anzahl von ^{57}Fe-Mößbaueruntersuchungen an PcFe-Derivaten durchgeführt. Diese Untersuchungen lassen sich einteilen in Untersuchungen am Metallmakrocyclus selbst[240,312-317], an $PcFe(II)L_2$-Verbindungen[219,236b,300,312,313,317-320,367] und an PcFe(III)-Verbindungen[321-323].

In $PcFeL_2$-Verbindungen sind δ und ΔE_Q stark vom Bindungstyp des koordinierenden Liganden abhängig und können ihrerseits dementsprechend wieder in einzelne Klassen aufgeteilt werden. Innerhalb der einzelnen Verbindungsklassen ist δ jedoch nahezu unabhängig und E_Q nur wenig abhängig von der Natur des Liganden L. Während für $PcFeL_2$ mit L = N-Verbindungen, die vorwiegend als δ-Donor-Liganden fungieren, die Isomerieverschiebung zwischen 0.50 und 0.54 mm/s (bezogen auf Natriumnitroprussid) und die Quadrupolaufspaltung im Bereich zwischen 1.74-2.45 mm/s liegt[312,313,318-320,368], führt die Einführung von Liganden mit starken π-Akzeptor-Verhalten (z.B. CO) zu einer drastischen Erniedrigung von δ und ΔE_Q[219,319].

In Tab. 7 sind die Mößbauerdaten für $PcFe(RNC)_2$ angegeben und in Abb. 43 ist ein typisches Spektrum dargestellt. Wie für hexakoordinierte Verbindungen zu erwarten ist, erhält man für $PcFe(RNC)_2$ ein einfaches Quadrupoldublett.

Tab. 7: ^{57}Fe-Raumtemperatur-Mößbauerdaten von PcFe(II)-Komplexen.

Verbindung	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	Lit.
$PcFe(CO)L$[a]	0.35-0.38	1.02-1.82	319
$PcFe(CO)_2$[a]	0.36	0.82	319
$PcFe(t\text{-}buNC)_2$	0.16(3)	0.79(5)	diese Arbeit
$PcFe(c\text{-}hxNC)_2$	0.13(1)	0.69(3)	"
$PcFe(phNC)_2$	0.11(0)	0.67(8)	"
$PcFe(Me_2phNC)_2$	0.12(2)	0.70(2)	"
$PcFe(Cl_4phNC)_2$	0.09(5)	0.67(5)	"

a) bezogen auf Natriumnitroprussid.

Das vergleichbare Koordinationsverhalten von Isocyaniden mit dem des Kohlenmonoxids spiegelt sich auch in den Mößbauer-Spektren wieder. Die Isomerieverschiebungen der Verbindungen 23-27 liegen im gleichen Bereich wie die der $PcFe(CO)L$- und $PcFe(CO)_2$-Verbindungen, die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q im gleichen Bereich wie die des reinen Carbonylkomplexes.

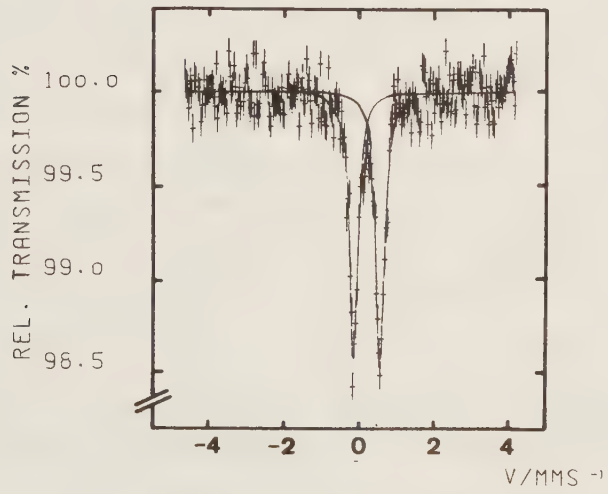


Abb. 43: ^{57}Fe-Mößbauer-Spektrum von $PcFe(Me_2dib)_2$ (26a).

Die Isomerieverschiebung δ ist ein Maß für die s-Elektronendichte am Kernort. Die Erniedrigung der Isomerieverschiebung in $PcFe(RNC)_2$ im Vergleich zu PcFe oder $PcFeL_2$-Verbindungen (L = N-Donor) läßt sich durch den synergetischen σ-Donor-π-Akzeptor-Einfluß des Isocyanidliganden erklären, durch welchen beide Male

die s-Elektronendichte am Fe-Kern erhöht wird.

Die starke Verkleinerung der Quadrupolaufspaltung stellt jedoch eine Besonderheit dar. Die Verbindungen 23a-27a weisen die kleinsten Quadrupolaufspaltungen auf, die je für $PcFeL_2$-Verbindungen gemessen wurden. Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ist eine Folge der Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit einem elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort. Der Hauptbeitrag des EFG ist wiederum auf die ungleichmäßige Elektronendichteverteilung in den Eisen 3 d-Orbitalen zurückzuführen. Während in $PcFeL_2$-Verbindungen L = N-Donor die Abnahme des ΔE_Q gegenüber PcFe auf der Basis von δ-Donor-π-Akkzeptor-Betrachtungen des axialen Liganden durchgeführt wird, ist dies für 23a-27a nicht möglich, da in diesem Fall für $PcFe(RNC)_2$ eine Erhöhung der Quadrupolaufspaltung zu beobachten sein müßte. Verschiedene Erklärungsversuche an PcFe(CO)L-Verbindungen, auf der Grundlage von cis- bzw. trans-Effekten, können mit den experimentellen Daten von $PcFe(CO)_2$ nicht in Einklang gebracht werden. Tatsächlich ist wohl in $PcFe(CO)_2$, ebenso wie in den hier dargestellten Isocyanidverbindungen $PcFe(RNC)_2$, eine Vielzahl von Effekten zu berücksichtigen.

Eine weitergehende Diskussion wäre nur bei tatsächlicher Kenntnis des Vorzeichens des EFG in $PcFe(CNR)_2$ und bei einer genauen Kenntnis der Molekülstruktur dieser Verbindungen (Röntgenstrukturanalyse)[269] möglich.

Eine vergleichende Bindungsstärken- bzw. Abstandsbetrachtung auf der Basis von IR- , ^{13}C-NMR- und Mößbauerdaten wurde daher nicht durchgeführt.

4.3.5. Bemerkungen zur Pentakoordination an PcM-Verbindungen

Pentakoordinierte PcM(II)L-Addukte (M = Fe, Ru) konnten bisher nicht in Substanz isoliert werden[235]. Kinetische Untersuchungen sprechen aber für die Existenz sehr instabiler pentakoordinierter Zwischenprodukte in Dissoziations-Substitutions-Reaktionen an sechsfachkoordinierten $PcML_2$-Systemen (M = Fe, Ru)[246-248]. In Eisen(II)- und Eisen(III)-Porphin-Derivaten erlaubt die Variation der Art und Zahl des axialen Liganden die Isolierung aller möglichen Spinzustände[324]. Für Eisen(II) z.B. sind dies low-spin (S = 0), intermediate-spin (S = 1) und high-spin (S = 2). Unter Verwendung entsprechender Starkfeld-Liganden (L) ist eine Spinänderung (high-spin→low-spin) beim Übergang von hexakoodinierten zu pentakoordinierten Spezies zu beobachten. Der Spinzustand in PcML-Zwischenprodukten ist bisher jedoch noch ungewiss[246,247]. Es ist jedoch ebenso wie in den hexakoordinierten Verbindungen low-spin zu erwarten.

Auf Grund dieser Daten konnte bisher von der Gültigkeit der Arbeitshypothese PcFe : L (wobei L jetzt ein zweizähniger Ligand ist) = 1 : 1⟶ Polymer ausgegangen werden. Hinweise aus der Literatur lassen jedoch erkennen, daß dies nicht vorbehaltslos auf die homologen Phthalocyaninatoruthenium-Systeme zu übertragen ist. Bei der Umsetzung mit o-Cyanobenzamid bzw. Phthalodinitril mit $Ru_3(CO)_{12}$ erhält man eine Spezies, die mit PcRu(CO) beschrieben wird[229]. Bei Untersuchungen zur thermischen Stabilität von $PcRu(P(C_6H_5)_3)_2$ wird bei TG-Messungen eine Abspaltung des P-Liganden in zwei Stufen beschrieben, wobei nach der ersten Stufe als Zwischenprodukt $PcRu(P(C_6H_5)_3)$ formuliert wird[228]. Beide

Verbindungen stellen formal fünffachkoordinierte Verbindungen dar, ohne daß von den Autoren auf die tatsächliche Struktur eingegangen wird. Die thermische Abspaltung der axialen Liganden in zwei deutlich getrennten Stufen ist jedoch in $PcRuL_2$-Verbindungen häufig zu beobachten. Ausgehend von $PcRuL_2$ mit zweizähnigen Liganden konnten sogar die Polymeren $[PcRu(pyz)]_n$ und $[PcRu(bpy)]_n$ erhalten werden[224]. Wenngleich eine Polymerisation als heterogene Reaktion in amorphem Pulver ohne vermittelndes Medium (Lösungsmittel, Schmelze) nur schwer vorstellbar ist, läßt sich die polymere Struktur dieser Verbindungen spektroskopisch eindeutig beweisen. Auch in diesem Fall muß sich jedoch analog der Dissoziationsreaktion in Lösung* aus Plausibilitätsgründen von der Existenz einer pentakoordinierten Zwischenverbindung ausgegangen werden, die sofort weiterreagiert.

Mit einzähnigen Liganden ist jedoch eine derartige Weiterreaktion nicht möglich. Wird im TG-Experiment der Verbindung $PcRu(Cl_4phNC)_2$ (27b) der Aufheizvorgang nach Beendigung der ersten Abspaltungsstufe abgebrochen (Vergl. Abb. 42), so läßt sich ein Produkt 28 isolieren, dessen elementaranalytische Daten eindeutig die 1 : 1-Stöchiometrie bezüglich Metallmakrocyclus und des Liganden Cl_4phNC belegen. Das Vorliegen eines 1 : 1-Gemisches PcRu : $PcRu(Cl_4phNC)_2$ ist IR-spektroskopisch auszuschließen. Das IR-Spektrum, der direkt aus der TG entnommenen Probe, zeigt im Bereich von 2000 cm^{-1} eine Bande mit 3 Maxima. Nach 24-stündiger Extraktion mit Methanol und anschließendem Trocknen ist ein ein-

---

* vergl. Kapitel 4.3.6.

deutiges Maximum zu erkennen. Jetzt ist im Spektrum (Abb. 44) eine zusätzliche Bande bei 3620 cm^{-1} zu erkennen, die auch nicht durch Trocknen bei 130°C im Hochvakuum zu entfernen ist.

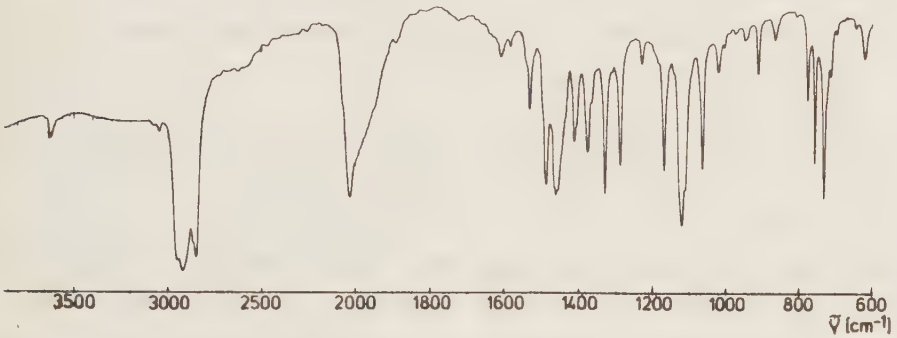


Abb. 44: IR-Spektrum (Nujol) des mit MeOH extrahierten $PcRu(Cl_4phNC)$ (28).

Eine Magnetmessung zeigt auch für diese Verbindung diamagnetisches Verhalten.

Durch Extraktion mit Pyridin läßt sich 28 wieder in die hexakoordinierte Spezies $PcRu(Cl_4phNC)py$ (29) umwandeln.

In $PcRu(RNC)_2$-Derivaten ist die Ru-C(Isocyanid)-Bindung prinzipiell hinreichend stabil, um die Detektion des Molekülions $(PcRuL_2)^+$ zu gestatten. Es ist daher auffallend, daß bei 28 und 29 bzw. allgemein bei solchen Verbindungen $PcML_2$, bei denen in der TG die Abspaltung des axialen Liganden in zwei gut trennbare Stufen verläuft, im Massenspektrum bisher lediglich der Massenpeak $(PcRuL)^+$ gefunden wurde.

Aufgrund des starken trans-Effekts der Isocyanidgruppe ist bei $PcRuL_2$-Verbindungen zumindest in Lösung ein starker Drang zur Abspaltung eines Liganden zu erkennen. Dieser trans-Effekt könnte auch in Festsubstanz die Existenz einer pentakoordinierten

Spezies bewirken. Der stabilisierende Effekt pentakoordinierter Spezies wurde bereits in Porphin-Komplexen beschrieben[325]. Auch bei diesen Porphinkomplexen ist auffallend, daß bestimmte Liganden sowohl als pentakoodinierte Verbindungen als auch hexakoordiniert mit einem weiteren N-Liganden vorliegen können. Im MS-Spektrum sowohl der pentakoordinierten PML als auch der hexakoordinierten Spezies konnten jeweils nur das PML^+-Ion als höchster Massenpeak detektiert werden. Dies steht im absoluten Einklang mit den in dieser Arbeit beschriebenen Daten.

Die $\nu_{N\equiv C}$-Valenzschwingung in den IR-Spektren der Verbindungen 27b, 28 und 29 zeigt die für unterschiedliche Koordination erwartete Verschiebung (Tab. 8). Der hexakoordinierte Komplex 27a besitzt die höchste Frequenz, da beide Liganden gleich stark um Elektronendichte konkurrieren. Nach Abspaltung eines Liganden kann die ganze Elektronendichte vom Fe(II) in eine Rückbindung eingebracht werden, die die $\nu_{N\equiv C}$-Schwingung in 28 entsprechend herabsetzt. Die zusätzliche Anlagerung eines Donorliganden in trans-Stellung induziert eine höhere Elektronendichte am Fe^{2+}-Ion. Dadurch wird die Rückbindung zum CN-R-Ligand noch stärker erhöht bzw. die ν_{NC}-Schwingung in 29 weiter herabgesetzt.

Tab. 8: ν_{NC}-Valenzfrequenz in [cm^{-1}], Nujolverreibung.

R	$PcRu(CN-R)_2$	PcRu(CN-R)	PcRu(CN-R)py
Cl_4phNC	2065	2025	1976
Me_2phNC	2119	2074	-

Diese Befunde lassen nur schwer eine Entscheidung zu, ob nun nach der Methanolextraktion von 28 das Lösungsmittel direkt an das Metall gebunden ist oder nur als Solvens im Kristall eingelagert ist. Entgültige Klarheit könnte hier nur eine Röntgenstrukturanalyse bringen. Der vergleichbare Porphin-Komplex Fe(TPP)(2MeIm)EtOH wird jedoch pentakoordiniert beschrieben[326].

Wenngleich anhand dieser Daten eine Pentakoordination in der Verbindung PcRu(Cl_4phNC) (28) nicht eindeutig belegt werden kann, wird jedoch ersichtlich, daß eine 1 : 1 Stöchiometrie einer PcRu-Verbindung kein hinreichender Beweis für die Existenz einer Polymerstruktur darstellt.

4.3.6. Monomere und polymere Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe mit 2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol (Me_4dib) und 2,3,5,6-Tetrachlordiisocyanobenzol (Cl_4dib) als axiale Liganden

4.3.6.1. Synthese und ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Da sich in den vorhergehenden Untersuchungen einzähnige Isocyanide als besonders leicht koordinierende Liganden erwiesen, sollte neben den bereits vorhandenen Polymeren mit 1,4- Diisocyanobenzol (dib)[260], die Darstellung von weiteren Polymeren mit zweizähnigen Isocyanidliganden durchgeführt werden. Insbesondere sollte hierbei der Einfluß von Substituenten am dib auf die physikalischen Eigenschaften der Polymeren untersucht werden.

Polymere $[PcML]_n$ lassen sich im allgemeinen durch Umsetzung von PcM mit einem geringen Überschuß (1 : 1.1) des Liganden in Lösung herstellen. Auf entsprechende Weise führt die Umsetzung von PcM (M = Fe, Ru) mit Me_4dib und Cl_4dib bzw. Me_8PcFe mit Cl_4dib schon bei Raumtemperatur zu den Polymeren 30 bis 32 (Schema 5).

$$R_8PcM + X_4dib \longrightarrow [R_8PcM(X_4dib)]_n$$

R = H	M = Fe	X = Me	30a
		X = Cl	31a
	M = Ru	X = Me	30b
		X = Cl	31b
R = Me	M = Fe	X = Cl	32

Schema 5:

Je nach den verwendeten Reaktionssolvenzien (Aceton, Chlorbenzol, Chloroform) und nach Art des Trocknungsverfahrens, enthalten die

Polymeren noch im Kristall eingelagertes Lösungsmittel. In dem in Chlorbenzol hergestellten 30a ist das Lösungsmittel besonders fest gebunden und wird in der TG erst zwischen 80-210°C abgespalten. Durch Trocknen bei entsprechend hohen Temperaturen und unter Hochvakuum können diese Kristallsolvenzien jedoch restlos entfernt werden.

Wie bei den einzähnigen Isocyaniden ist sofort nach Zusammengeben der Reaktionspartner eine intensive Blaufärbung der Reaktionslösung erkennbar. Nach beendeter Reaktion ist die Lösung nur noch schwach gefärbt. Dies steht in Einklang mit der beobachteten Dissoziation der $PcM(RNC)_2$-Verbindungen und läßt vermuten, daß zunächst als Zwischenprodukt das lösliche Monomer $PcML_2$ nach Gl.I in Schema 6 gebildet wird.

Schema 6:

I $\quad m\ PcM + 2m\ L \rightleftharpoons m\ PcML_2$

II $\quad m\ PcML_2 \rightleftharpoons m\ [PcML] + m\ L$

III $\quad m\ [PcML] + PcML_2 \rightleftharpoons m\ L\text{-}PcM\text{-}L\text{-}PcM\text{-}L + m\ L$

IV $\quad m\ L\text{-}PcM\text{-}L\text{-}PcM\text{-}L \rightleftharpoons m\ [L\text{-}PcM\text{-}L\text{-}PcM] + m\ L$

V $\quad m\ [L\text{-}PcM\text{-}L\text{-}PcM] + m\ PcML_2 \rightleftharpoons m\ L\text{-}PcM\text{-}L\text{-}PcM\text{-}L\text{-}PcM\text{-}L + m\ L$

VI $\quad$ usw.

Bruttogleichung:

$m\ PcM + 2m\ L \quad m\ PcML_2 \rightleftharpoons m/2\ L(PcML)PcML + m/2\ L$

$m/3\ L(PcML)_2PcML + 2m/3\ L \rightleftharpoons m/4\ L(PcML)_3PcML + 3m/4\ L$

$..... \rightleftharpoons m/n\ [PcML]_n + m\ L$

Ein solches Monomer $PcM(Me_4dib)_2$ (M = Fe: 33a; M = Ru: 33b) läßt sich daher durch Umsetzung von PcM M = Fe, Ru mit einem großen Überschuß an Me_4dib in absolutem Chloroform unter Inertgas und anschließender Fällung mit n-Hexan als blauschwarzes bzw. violettes mikrokristallines Pulver erhalten.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 33a,b sind die Signallagen der Protonen des axialen Liganden direkt mit denen von $PcM(Me_2phNC)_2$ M = Fe, Ru (26a,b) vergleichbar (Vergl. Tab. 2 und 9).

Wird das ^{1}H-NMR-Spektrum nicht sofort nach der Probenbereitung aufgenommen, so sind, neben den von den Pc-Protonen des Monomers herrührenden Multipletts mit Zentren um 9.34 bzw. 9.30 ppm und 8.00 bzw. 7.97 ppm, bei tieferem Feld weitere intensitätsschwächere Signalgruppen zu beobachten. Wird nach einiger Zeit die Messung wiederholt, so ist eine Intensitätssteigerung dieser Signale festzustellen (Abb. 45). Dieser Befund läßt sich anhand des Schemas 6 erklären. Kinetische Untersuchungen an $PcML_2$-Produkten beschränkten sich bisher nur auf einzähnige Liganden[245-248]. Sie zeigen aber, daß $PcM(RNC)_2$-Produkte aufgrund des starken Transeffekts von Isocyaniden einer starken Tendenz zur Dissoziation unterliegen müßen. Liegen in der Lösung zusätzliche andere Koordinationspartner vor, wie z.B. L = py, so werden bevorzugt die gemischtkoordinierten Produkte PcMLL' gebildet. Ebenso ist jedoch auch in einer $PcML_2$-Lösung die Ankoordination der freien Koordinationsstelle eines zweizähnigen Brückenliganden in $PcML_2$ an das Zentralmetalatom der reaktiven Zwischenstufe [PcML] möglich. Dadurch wird eine Reaktionsfolge entsprechend Gl.III-VI mit Bildung löslicher Oligomerer $L-[PcM-L]_m-PcM-L$ möglich. Am Ende dieser Reaktionsfolge steht das

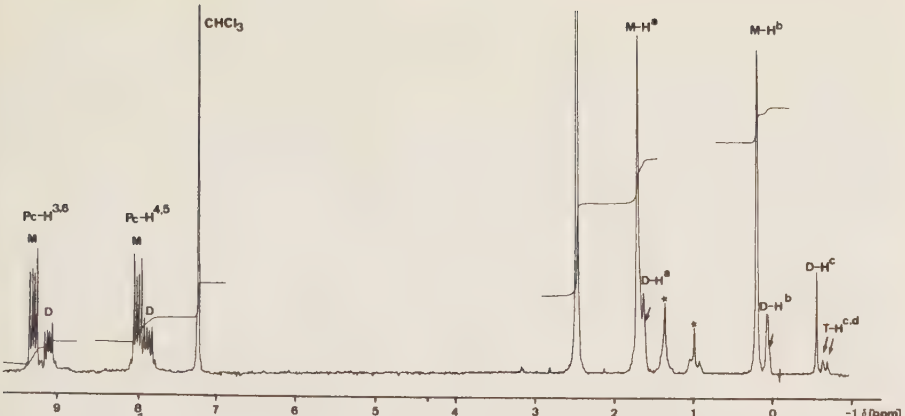


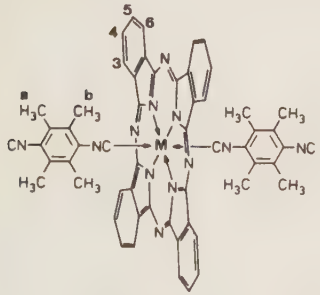
Abb. 45: ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(Me_4dib)_2$ (33a).

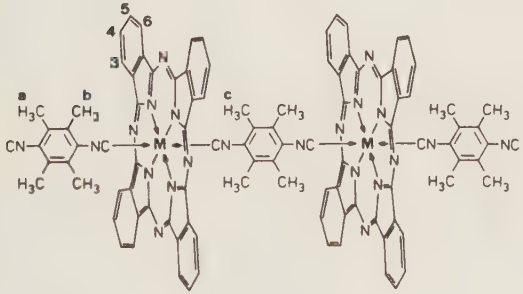
* Verunreinigungen des Lösungsmittels

L freier Ligand

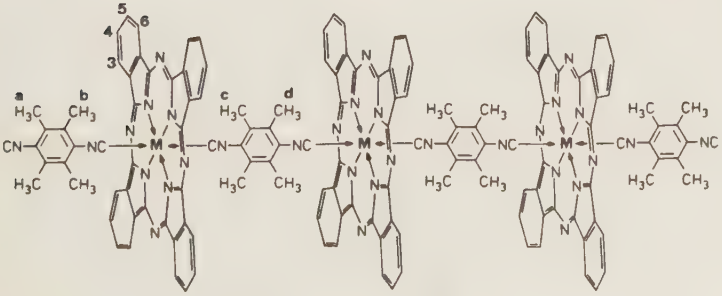
↑ H^a, H^b Trimer

Monomer (M)





Dimer (D)



Trimer (T)

Tab. 9: ^{1}H-NMR-Daten, δ in [ppm] gegen $CDCl_3$.

Verbindung	H^a	H^b	H^c	H^d
$PcFe(Me_4dib)_2$ (33a)	1.59	0.07	-	-
Dimer	1.51	-0.07	-0.71	-
$PcRu(Me_4dib)_2$ (33b)	1.60	0.08	-	-
Dimer	a)	-0.06	-0.69	-
Trimer	a)	-0.05	-0.76	0.82

a) Durch H_2O-Peak verdeckt.

Tab. 10: Abschirmungsinkremente der Ringprotonen von oligomerem 30b, in [ppm].

	äußerer Ring (aus Experiment)		innerer Ring (berechnet)	äußerer Ring (aus Experiment)		innerer Ring (berechnet)
	3,6-Protonen			4,5-Protonen		
	V.I.[a]			V.I.[a]		
Monomer	9.30		-	7.97		-
Dimer	9.10	-0.20	-	7.86	-0.10	-
Trimer	8.89	-0.20	8.90	7.73	-0.13	7.77

a) Verschiebungsinkrement zum vorhergehenden.

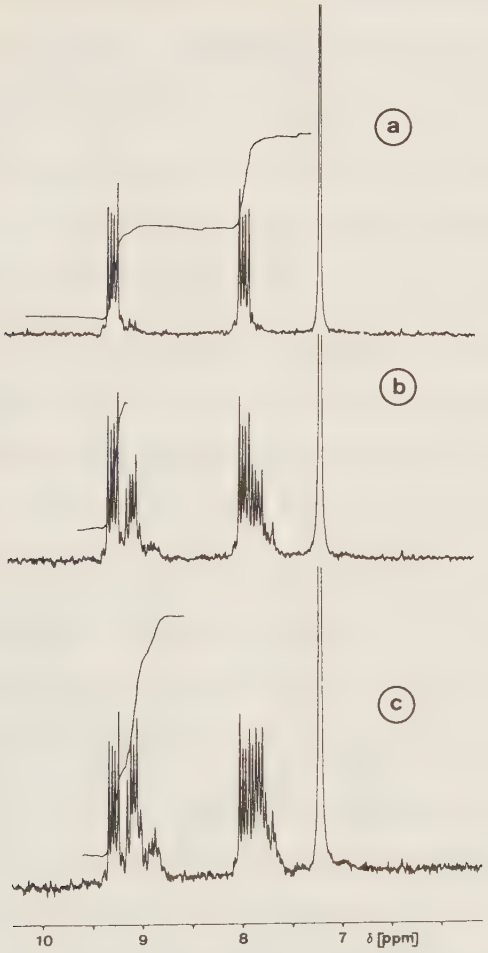


Abb. 46: ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcRu(Me_4dib)_2$ (33b) im Bereich der Pc-Protonen.

a) 0.5 h nach Probenbereitung

b) 3.5 h nach Probenbereitung

c) 19 h nach Probenbereitung

Polymer $[PcML]_n$. Während in den bisherigen Monomeren die Signale der Protonen des axialen Liganden (terminal oder verbrückend) wegen zu geringer Intensität nicht sicher zugeordnet werden konnten, ermöglicht die Methylsubstitution des dib-Liganden eine eindeutige ^{1}H-NMR-spektroskopische Charakterisierung dieser Oligomeren. Dabei ist bis zum Trimer eine eindeutige strukturelle Zuordung möglich. (siehe Abb. 45 und Tab. 9, 10).

Vom Monomer zum Trimer ist eine Verschiebung der Multipletts zu höherem Feld feststellbar (Abb. 46). Dabei werden die 3,6- Pc-Protonen jeweils stärker als die 4,5-Pc-Protonen verschoben. Dadurch rücken vom Monomer zum Trimer die Multipletts immer mehr zusammen. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei kovalent verbrückten Oligomeren des Typs $RO(PcSiO)_x$-PcSi-OR beobachtet[270b,272]. Bei diesen Verbindungen sind bereits im Trimer die Multipletts fast verschmolzen, im Tetramer sollen, Berechnungen zufolge, die 4,5-Protonen sogar bei tieferem Feld als die 3,6-Protonen erscheinen. Dies wird mit einer starken gegenseitigen Beeinflussung durch den Ringstromeffekt der einzelnen Phthalocyaninringe erklärt.

Durch den langen Brückenliganden Me_4dib ist in den hier beschriebenen Verbindungen eine derartige Wechselwirkung stark herabgesetzt. Ab dem Trimer besitzen äußerer und innerer Pc-Ring nicht mehr dieselbe chemische Umgebung. Die Pc-Protonen sollten daher, verstärkt durch die unterschiedliche Abschirmung, geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen, welche zu einer Veränderung der Gestalt der Multipletts führen sollte. Aus den Verschiebungsinkrementen der äußeren Pc-Protonen lassen sich die theoretischen chemischen Verschiebungen des inneren Pc-Rings im Trimer berechnen. Sie ergeben sich aus der chemischen

Verschiebung der ungestörten 3,6-Protonen des Monomers zuzüglich der Abschirmungsinkremente der zwei benachbarten Pc-Makrocyclen (9.30 - 2·0.20 = 8.90 ppm). Analog kann die theoretische chemische Verschiebung der 4,5-Protonen des inneren Rings berechnet werden (Tab. 10). Ein Vergleich zeigt, daß die berechneten Werte recht genau mit den aus dem Spektrum, für das Zentrum der Multipletts, abgelesenen Werte übereinstimmen, d.h. die Protonen des äußeren und inneren Pc-Rings haben praktisch die gleiche Verschiebung. Auch dies läßt sich durch den größeren Interringabstand erklären. Neben dem Einfluß des Ringstroms benachbarter Pc-Ringe auf die Größe der chemischen Verschiebung der 3,6- und 4,5-Protonen, ist sicherlich zusätzlich auch noch der Einfluß eines veränderten Ringstroms im betrachteten Pc-Ring selbst zu diskutieren. Dieser wird verursacht durch eine Änderung des Ligandenfelds nach Betätigung beider Koordinationsstellen des zweizähnigen π-Akzeptor-Liganden Me_4dib.

Für die axialen Liganden sind ähnliche Effekte zu beobachten (Tab. 9). Im Dimer erfahren die Signale des endständigen Liganden eine zusätzliche Hochfeldverschiebung. Im Trimer ist nur noch eine unwesentliche Veränderung dieser Signallagen festzustellen. Im Dimer sind die Methylprotonen des zweizähnig koordinierten (inneren) Brückenliganden chemisch äquivalent und verschmelzen zu einem Singulett. Im Trimer dagegen erfahren sie wieder unterschiedliche Abschirmungen und damit unterschiedliche Verschiebung usw.

In Abb. 47 ist die Bildung solcher Oligomeren in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Hierzu wurde eine frisch bereitete NMR-Probe in zeitlich definierten Abständen vermessen und der Gehalt der einzelnen Spezies in Lösung aus der Integration bestimmt.

Diese Werte sind auf die Konzentration des $CHCl_3$ normiert, die für die Dauer des Experiments als konstant zu betrachten ist.

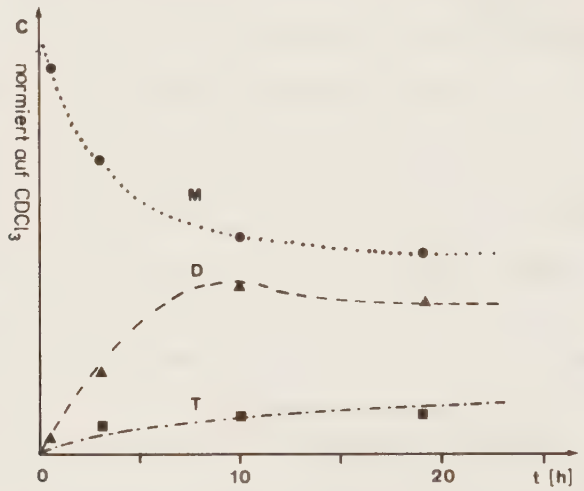


Abb. 47: Veränderung der Konzentration an Ausgangsstoff ($PcRu(Me_4dib)_2$) M, Dimer D und Trimer T in Lösung in Abhängigkeit von der Zeit.

Der Kurvenverlauf erinnert stark an zwei aufeinander folgende nicht umkehrbare Reaktionschritte 1. Ordnung. Bei einer Reaktionsfolge gehört zu jeder Einzelreaktion eine bestimmte Differentialgleichung. Für die Kinetik des Gesamtvorgangs, ausgedrückt durch die Zerfallsgeschwindigkeit eines Ausgangsstoffes oder die Bildungsgeschwindigkeit eines stabilen Endprodukts, müssen die einzelnen Differentialgleichungen zusammengefaßt werden. Bisher konnten jedoch nur für die einfachsten Fälle unter den zahlreichen Möglichkeiten für Reaktionsfolgen, allerdings nur unter dem Einsatz modernster Rechenanlagen, analytische Lösungen der Differentialgleichungen erhalten werden. Die quantitative

Auswertung des beschriebenen Experiments und die Berechnung kinetischer Daten wäre daher nur unter stark vereinfachenden Annahmen möglich. Dennoch ermöglichen die in Abb. 47 dargestellten Kurven eine erste anschauliche Vorstellung über den Verlauf einer derartigen Polymerisation.

Nach ca. 48 Stunden hat sich die NMR-Lösung nahezu vollständig entfärbt und es ist ein dunkelgefärbtes Pulver ausgefallen, das sich als Polymer $[PcM(Me_4dib)]_n$ identifizieren läßt.

Wenngleich anhand dieses Experiments nichts über den tatsächlichen Polymerisationsgrad bzw. die Polymerisationsgradverteilung in diesem ausgefallenen Produkt ausgesagt werden kann, beweist es doch eindeutig dessen eindimensionale kettenförmige Struktur. Sicher wird sich bei der Polymerisation die Kette nicht Schritt für Schritt aufbauen, sondern es wird eine Reaktion unterschiedlich langer Oligomerer untereinander stattfinden, die sich aufgrund ihrer Unlöslichkeit einer ^{1}H-NMR-spektroskopischen Beobachtung entziehen. Konkrete Aussagen über Polymerisationsgrad und Verteilung in 30a,b sollten jedoch über Festkörper-NMR-Untersuchungen möglich sein.

Das Polymer läßt sich verständlicherweise auch durch eine Ligandenaustauschreaktion an $PcML_2$ (L = py) herstellen.

Die Reversibilität der Polymerisation zu $[PcM(Me_4dib)]_n$ läßt sich ebenfalls NMR-spektroskopisch nachweisen. Wird zu, in $CDCl_3$ suspendiertem, $[PcFe(Me_4dib)]_n$ ein 6-facher Überschuß an freiem Liganden hinzugegeben, so ist sofort eine tiefblaue Verfärbung der Lösung unter Auflösung des Polymers festzustellen. Das NMR-Spektrum der filtrierten Lösung ist mit dem in Abb. 45 dargestellten identisch.

Die Spaltung des Polymers ist auch mit anderen Basen möglich. Nach der Umsetzung mit Pyridin-d_5 läßt sich über das ^{1}H-NMR-Spektrum mit Hilfe der Integrationsverhältnisse ein gemischtes Monomer mit py-d_5 (Pc-$H^{3,6}$: 9.69 ppm; Pc-$H^{4,5}$: 8.09 ppm, L-H^a: 1.31 ppm; L-H^b: -0.23 ppm) ein Dimer mit entständigem py-d_5 (Pc-$H^{3,6}$: 9.48 ppm, Pc-$H^{4,5}$: 7.94 ppm; L-$H^{c,d}$: -0.96 ppm) und freier Ligand L (2.14 ppm) im Verhältnis 1:1:1 als Spaltprodukte detektieren (Siehe Abb. 48). Eine Möglichkeit solche Polymere gezielt in präperativem Maßstab, ausgehend von PcM oder $PcML_2$ zu synthetisieren, wurde bisher noch nicht gefunden, auch konnte das Oligomerengemisch bisher noch nicht chromatographisch getrennt werden, da einerseits die R_f-Werte dieser Verbindungen zu ähnlich sind, und anderseits eine "Zersetzung" (eventuell Rückpolymerisation) dieser Verbindung auf dem Säulenmaterial festzustellen ist.

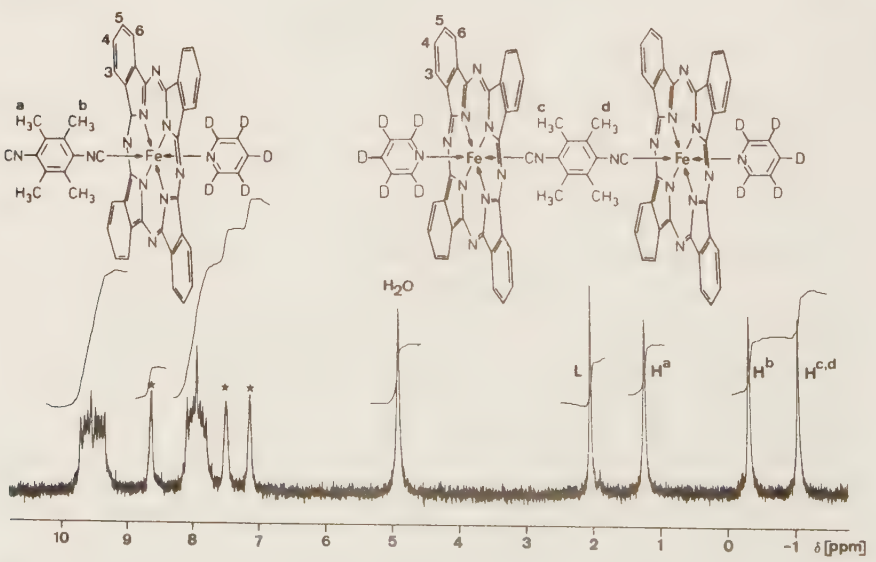


Abb. 48: ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz, py-d_5) von $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30a).

Dagegen scheint durch gezielte Spaltung des Polymers mit einzähnigen Basen eine Isolierung von Oligomeren definierter Kettenlänge denkbar. Diesbezügliche Spaltungsversuche mit Pyridin führten bisher lediglich zu schlecht charakterisierten Produkten.

Trotz ihrer leichten Spaltbarkeit durch koordinierende Substanzen besitzen die Polymeren 30-32 eine hohe chemische Stabilität. 30a kann mit grüner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure oder Trifluormethansulfonsäure gelöst werden und läßt sich ohne chemische Veränderung mit Wasser wieder ausfällen.

4.3.6.2. Thermische Analyse

Die thermischen Analysen der Polymeren 30-32 bestätigen die erwartete 1:1-Stöchiometrie von Metallmakrocylus zu axialem Ligand (Tab. 11). Der nach der Zersetzung von 30-32 erhaltene Rückstand läßt sich elementaranalytisch und IR-spektroskopisch als β-PcFe bzw. PcRu identifizieren. Sowohl eventuell im Kristallgitter enthaltenes Lösungsmittel als auch unzersetzt flüchtige Liganden, die im Inertgasstrom aus dem Zersetzungsofen transportiert werden, können in einer Kühlfalle gesammelt und ebenfalls mit Hilfe spektroskopischer Methoden identifiziert werden (IR, NMR). Der aus 30 abgespaltene Ligand Me_4dib sublimiert unzersetzt ab. Im Gegensatz zu den dib-Polymeren[223,224] ist daher eine quantitative Auswertung der TG-Kurve möglich. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, daß der freie Ligand nach der Abspaltung bei den hohen Temperaturen im Ofen eine Isomerisierung der CN- zur NC-Gruppierung erfährt. Diese Isomerisierung bei höheren Temperaturen ist eine seit fast 70 Jahren bekannte und an einigen Isocyaniden genau untersuchte Erscheinung[327]. Eine

Tab. 11: Thermische Analyse von 30-32[a].

Verbindung	Abspaltung der Liganden (TG) Temperaturbereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	DTA-Signal[b] T_{max} [°C]
(30a) $[PcFe(Me_4dib)]_n$	255-350	24.5/24.6	335 +
(30b) $[PcRu(Me_4dib)]_n$	320-490	25.6/25.1	c)
(30a) $[PcFe(Cl_4dib)]_n$	ab 260	31.9/d,e,h)	335 +
(31b) $[PcRu(Cl_4dib)]_n$	ab 255	30.2/d,f,h)	c)
(32) $[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$	ab 260	28.4/d,g,h)	340 +

a)b) siehe Tab. 6, S. 75.

c) kein Signal erkennbar.

d) Ligand ist infolge Pyrolyse nur teilweise flüchtig.

e) Massenverlust in der TG-Stufe zwischen 260-350°C: 25 %, bis 500°C: 30.9 %.

f) Schleppender Beginn, bis 350°C: 6.2 % Massenverlust, bis 500°C: 27.5 %.

g) Massenverlust in der TG-Stufe zwischen 260-350°C: 18.2 %, bis 490°C: 26.8 %, ab 490°C zusätzlich Massenverlust durch Zersetzung des Makrocyclus.

h) TG-Rückstand enthält Chlor (EA).

CN⟶NC-Isomerisierung ist auch beim Liganden Cl_4dib zu beobachten. Dieser Ligand läßt sich ebenso wie Cl_4phNC bei höheren Temperaturen (ab ca. 350°C) nicht unzersetzt sublimieren. Daher sind die Massenabspaltungen bei Monomeren und Polymeren in denen diese Liganden gebunden sind stets zu gering. Der TG-Rückstand enthält jedoch das fehlende Chlor (EA), so daß sich rechnerisch ebenfalls eine 1:1 Stöchiometrie dieser Verbindungen beweisen

läßt.

Als zusätzliche Vergleichssysteme können die in Kap. 4.3.4. beschriebenen $PcM(Me_2phNC)_2$ (26a,b) und $PcM(Cl_4phNC)_2$ (27a,b) herangezogen werden. Die Monomeren weisen im Vergleich zu dem entsprechenden polymeren System nur unwesentlich geringere Stabilitäten auf. Gegenüber den Polymeren $[PcFe(dib)]_n$ und $[R_mPcFe(dib)]_n$[223] ist jedoch bei den Polymeren 30a, 31a und 32 ein deutlicher Anstieg der thermischen Stabilität zu beobachten (DTA-Signal: 260⟶335°C). 30a und 31a bzw. 30b und 31b zeigen keine signifikanten thermischen Stabilitätsunterschiede. Dies läßt vermuten, daß deren thermische Stabilität weniger vom elektronischen Zustand des Liganden als vielmehr von seinem sterischen Raumanspruch abhängig ist. Hingegen übt das Zentralmetallatom einen starken Einfluß auf die thermische Stabilität der Verbindung aus. Die Ruthenium-Verbindungen sind allgemein wesentlich stabiler als die entsprechenden Eisen-Verbindungen.

4.3.6.3. IR-Spektroskopie

Eine eindeutige strukturelle Unterscheidung monomerer und polymerer Verbindungen anhand des IR-Spektrums ist prinzipiell mit Hilfe gruppentheoretischer Betrachtung geeigneter IR-Schwingungen des koordinierten Liganden möglich[328]. Da der polymere Charakter der Verbindungen 30-32 durch die ^{1}H-NMR-Experimente bewiesen ist, konzentrierten sich die IR-Betrachtungen auf die Interpretation der Lage der $\nu_{N\equiv C}$-Schwingung.

Im Gegensatz zu früheren Vermutungen[260] zeigen die Spektren der Monomeren $PcFe(Me_4dib)_2$ (33a) und $PcRu(Me_4dib)_2$ (33b) nur eine intensive scharfe $\nu_{N\equiv C}$-Bande (Abb. 49 und 50). Eine Schulter die

der endständigen nichtkoordinierten Isocyanogruppe zugeordnet werden könnte ist nicht zu beobachten. Demnach scheint die durch die π-Rückbindung vom Metall übertragene Ladung über das gesamte elektronische System des axialen Liganden delokalisiert zu sein. Entsprechend diesen Überlegungen, die auch im Konsens mit dem im Kapitel 1.5. vorgestellten Konzept stehen, ist in den Polymeren 30a,b nach Betätigung beider Koordinationsstellen gegenüber den Monomeren eine Erniedrigung der $\nu_{N\equiv C}$-Frequenz festzustellen (Abb. 51 und 54 und Tab. 12).

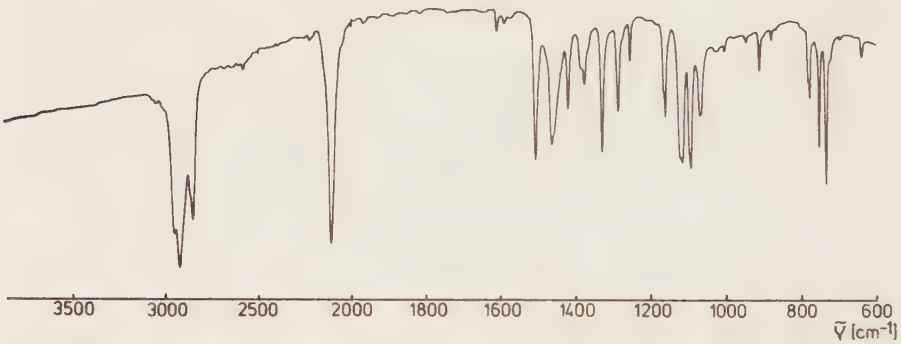


Abb. 49: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(Me_4dib)_2$ (33a).

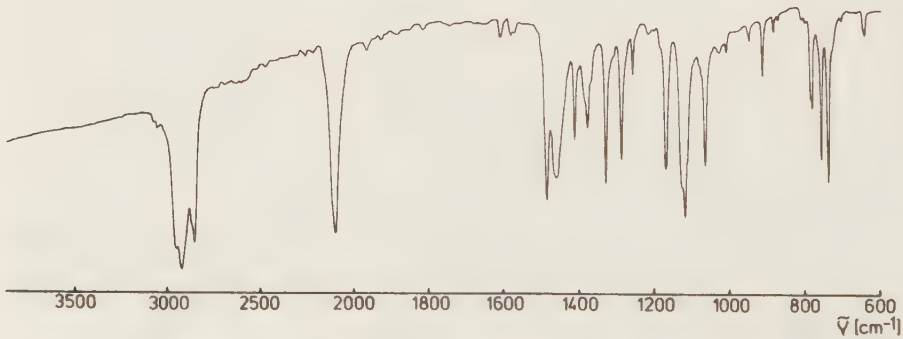


Abb. 50: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(Me_4dib)_2$ (33b).

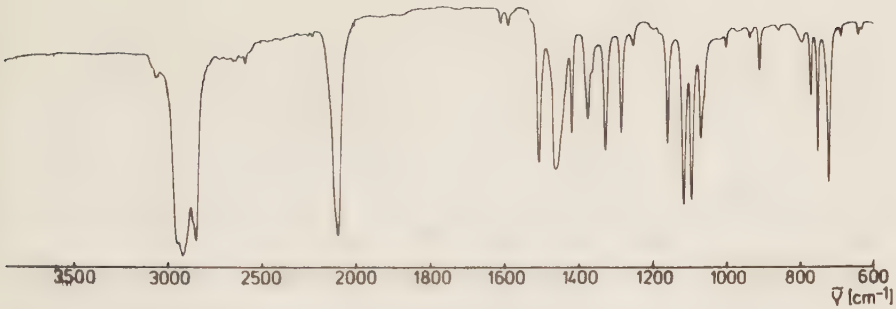


Abb. 51: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30a).

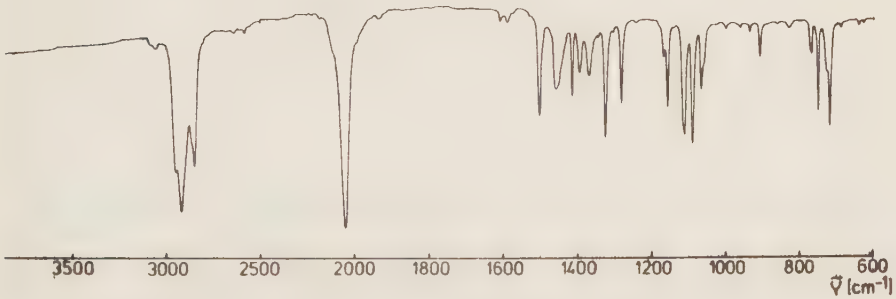


Abb. 52: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcFe(Cl_4dib)]_n$ (31a).

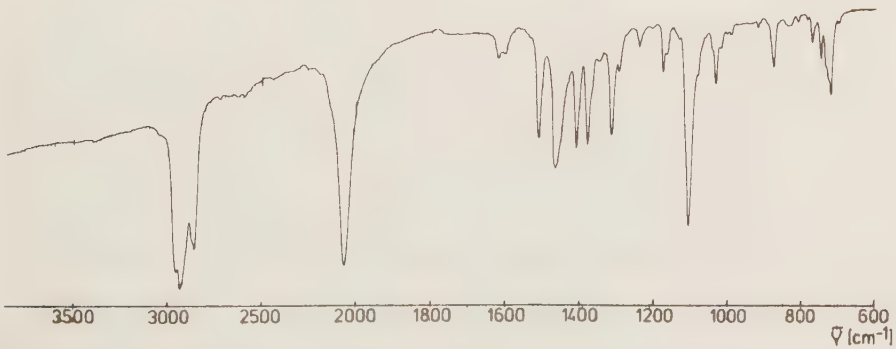


Abb. 53: IR-Spektrum (Nujol) von $[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$ (32).

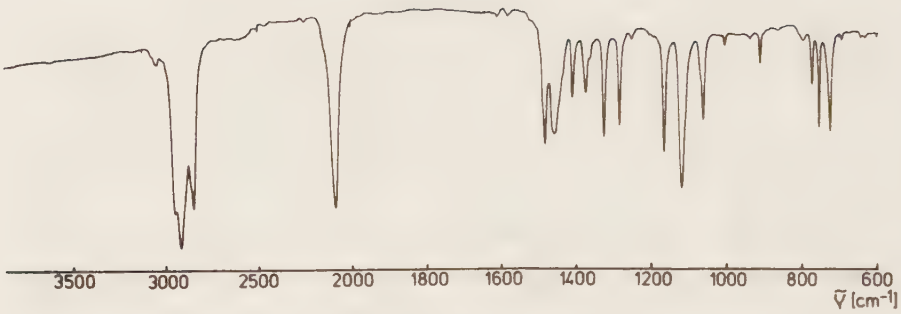


Abb. 54: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(Me_4dib)]_n$ (30b).

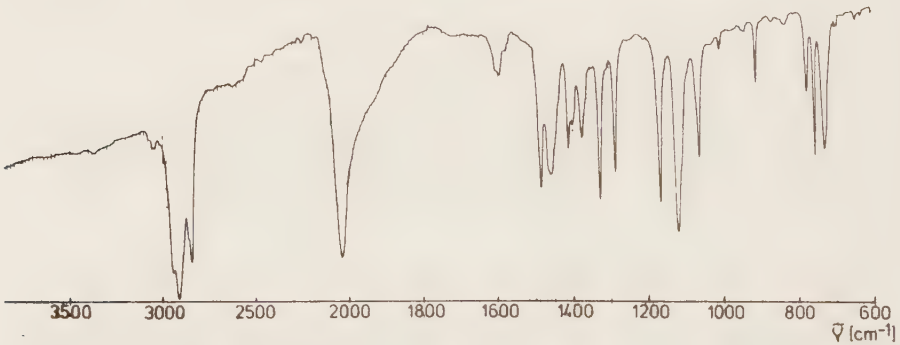


Abb. 55: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(Cl_4dib)]_n$ (31b).

Anhand der N≡C-Valenzfrequenz läßt sich der Substituenteneffekt bezüglich der σ/π-Bindungsanteile der M-C(Ligand)-Bindung IR-spektroskopisch untersuchen (Vergl. Tab 12). Aufgrund des synergetischen Bindungsmechanismus der M-C-Bindung ist deren Beeinflussung sowohl durch periphere Substitution[223] des Makrocyclus als auch durch Substitution des axial koordinierten Liganden möglich. Die bei den $PcM(RNC)_2$-Verbindungen 26 und 27 mit einzähnigen Isocyaniden festgestellten Tendenzen, lassen sich auf die polymeren Verbindungen übertragen. Die Methylsubstitution am

Brückenliganden dib führt zu einer energetischen Anhebung des antibindenden MO's und somit zu einer Erniedrigung des π-Akzeptorverhaltens. Die Chlorsubstitution dagegen erniedrigt die energetische Lage des antibindenden MO's. In $[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$ (32) wird durch die periphere Substitution mit elektronenschiebenden Gruppen die Elektronendichte am Eisen zusätzlich erhöht, und die Fe-L-π-Rückbindung wird noch mehr begünstigt. Die $\nu_{N\equiv C}$-Schwingungsfrequenz sinkt daher gegenüber 31a nochmals um 8 cm^{-1} auf 2050 cm^{-1} ab.

Tab. 12: IR-Absorptionsfrequenz der N≡C-Valenzschwingung in [cm^{-1}], aufgenommen als Verreibung in Nujol.

PcM	Ligand L	L unkoordiniert	$PcML_2$	$[PcML]_n$
PcFe	Me_4dib	2113	2109	2092
PcRu	Me_4dib	2113	2092	2084
PcFe	Cl_4dib	2128	-	2058
PcRu	Cl_4dib	2128	-	2038
Me_8PcFe	Cl_4dib	2128	-	2050

Die Bande um 730 cm^{-1} in PcM-Derivaten läßt sich der C-H-out-of-plane-Schwingung zuordnen[190]. In den Monomeren 33a bzw. 33b tritt diese Schwingung nahezu unverändert bzw. leicht höherenergetisch verschoben gegenüber dem unkomplexierten Metallmakrocyclus auf. In den Polymeren ist eine Verschiebung um bis zu 10 cm^{-1} zu niederen Energien festzustellen. Gestützt auf entsprechende Effekte, die beim Übergang von der β- zur α-Form in PcM auftreten, kann diese beobachtete Verschiebung der Wechsel-

wirkung der peripheren Bereiche der Pc-Liganden benachbarter Polymerstapel zugeschrieben werden.

Im Polymer $[PcFe(Cl_4dib)]_n$ (31a) zeigt die Lage der γ-C-H-Schwingung eine auffallende Kristallsolvensabhängigkeit. Für stark lösungsmittelhaltiges Polymer wird eine intensive Bande bei 729 cm^{-1} mit einer schwachen Schulter bei 721 cm^{-1} beobachtet. Parallel mit dem Trocknungsgrad, d.h. der Abnahme des Gehalts an Kristallsolvens, ist eine Abnahme der Intensität der Bande bei 729 cm^{-1} und eine Zunahme der Intensität der Bande bei 721 cm^{-1} zu verzeichnen. Dieser Effekt ist reversibel. Wird getrocknetes, absolut lösungsmittelfreies Polymer mit Aceton extrahiert und danach nur bei Raumtemperatur getrocknet, läßt sich das Ausgangsprodukt wieder erhalten.

4.3.6.4. UV/VIS-Spektroskopie

Durch den großen Extinktionskoeffizienten der Q-Bande ($\sim 10^5$) ist auch von vielen schwerlöslichen Phthalocyaninen die Aufnahme von Lösungsmittelspektren möglich. Hierbei besteht jedoch oft die Gefahr, daß eine Verfälschung des Spektrums durch geringste Mengen leicht löslicher Verunreinigungen gefunden wird. Daher ist in solchen Fällen die Aufnahme von Elektronenanregungsspektren in festem Zustand vorzuziehen. Hierzu werden Reflexionsspektren an 1%igen Verreibungen der Phthalocyaninderivate in $BaSO_4$ aufgenommen[329]. Eine weitere Möglichkeit zur Aufnahme von UV/VIS-Spektren unlöslicher Verbindungen besteht in deren Messung als Nujolverreibung zwischen Quarzplatten. Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Daten von der Aufnahmetechnik festzustellen (Tab. 13).

Wie bereits in den Lösungsmittelspektren der monomeren Verbindungen 23-27 festgestellt wurde, ist auch in polymeren Rutheniumderivaten eine hypsochrome Verschiebung gegenüber den Eisenderivaten festzustellen.

Tab. 13: UV/VIS-Daten von 31-33.

Verbindung		λ_{max} [nm]						
$[PcFe(Me_4dib)]_n$	a	331	390	440 sh	575	670		
	b		396	430 sh	575 sh	632	730	
	c		402		565 sh	688		
$[PcFe(Cl_4dib)]_n$	a	335	385		575 sh	675		
	b	343	395		584 sh	645	740	
	c	345	394		535	625	675 sh	708
$[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$	a	345				687		
$[PcRu(Me_4dib)]_n$	a	315	360	420 sh	585 sh	660		
$[PcRu(Cl_4dib)]_n$	a	320	360		585 sh	665		

a 1%-ige Verreibungen in $BaSO_4$.

b Nujolverreibung.

c in 1-Chlornaphthalin als Lösungsmittel.

4.3.6.5. Röntgenbeugung und ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie

Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulverproben von $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30a) und $[PcRu(Me_4dib)]_n$ (30b) liefern Röntgenbeugungsdiagramme deren Reflexe bezüglich ihrer relativen Intensitäten identisch sind (Tab. 14). Beim Rutheniumderivat 30b sind die Reflexe wie erwartet etwas zu größeren Gitterebenenabständen verschoben. Durch Vergleich der Gitterabstände dieser Komplexe mit α-, β-PcFe

bzw. PcRu kann die Anwesenheit von unumgesetztem Ausgangsprodukt ausgeschlossen werden. Obwohl also für PcFe und PcRu keine identische Struktur angenommen werden kann (Kapitel 4.1.), führt die Umsetzung mit zweizähnigen Brückenliganden zu isotypen Verbindungen.

Tab. 14: Pulverröntgenbeugungsdaten von PcM-Derivate; Gitterebenenabstände in pm und relativer Intensität.

α-PcFe[a)]	β-PcFe[a)]	β-PcFe	PcRu	30a	30b
1270 vs	1280 vs	1263 s	1370 vs	1022 s	1040 s
1180 vs	967 vs	1065 w	326 s	912 s	936 s
868 s	842 m	966 vs		769 s	780 s
595 w	712 m	709 w		622 w	575 m
563 m	633 m	683 m		563 m	542 m
542 m	575 w	628 w		534 w	516 m
404 w	490 s	572 w		511 m	375 s
365 s	480 s	487 w		496 s	290 w
351 s	415 w	477 s		480 w	
330 s	388 w			455 w	
318 s	375 s			369 s	
	340 s			336 w	
	318 m			285 w	
	293 s				
	284 w				

a) Lit.[243)]

Mößbauerdaten von 30-33 sind in Tab. 15 aufgeführt, in Abb. 56 ist ein typisches Spektrum dargestellt. Die Mößbauerdaten sind untereinander sehr ähnlich und liegen im gleichen Bereich wie die, der diamagnetischen $PcFe(RNC)_2$-Verbindungen. Die geringe Quadrupolaufspaltung steht auch hier im Einklang mit einer Hexakoordination des Eisens* und bestätigt somit die polymere Struktur von 30-32.

Tab. 15: ^{57}Fe-Raumtemperatur-Mößbauerdaten.

Verbindung	δ [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
PcFe	0.38(3)	2.60(0)
PcFe[a)]	0.39(2)	2.60(2)
PcFe[b)]	0.634	2.581
PcFeCl	0.19(7)	2.62(3)
PcFeCl[b)]	0.457	2.748
$PcFe(Me_4dib)_2$	0.11(7)	0.65(8)
$[PcFe(Me_4dib)]_n$	0.14(2)	0.69(7)
$[PcFe(Cl_4dib)]_n$	0.06(6)	0.74(5)
$[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$	0.07(0)	0.58(2)

a) Lit. 322.

b) Lit. 321, bezogen auf Natriumnitroprussid.

Zur quantitativen Analytik können Mößbauerspektren nur bei Kenntnis der Debye-Waller-Faktoren der einzelnen Spezies herangezogen werden. Da in den Spektren von 30a, 31a, 32 und 33 jedoch nie (auch bei größter Verstärkung) zusätzliche Absorptionen im Bereich von PcFe oder PcFeCl gefunden wurde, können Verunreinigungen, die in größeren Konzentrationen als 2% des insgesamt in den Proben enthaltenen Eisens vorkommen, ausgeschlossen werden.

---

* Fünffachkoordiniertes Fe(II) in makrocyclischen high-spin Komplexen führt gegenüber dem quadratisch koordinierten Zentralmetall zu einer Erhöhung der Quadrupolaufspaltung[330,331].

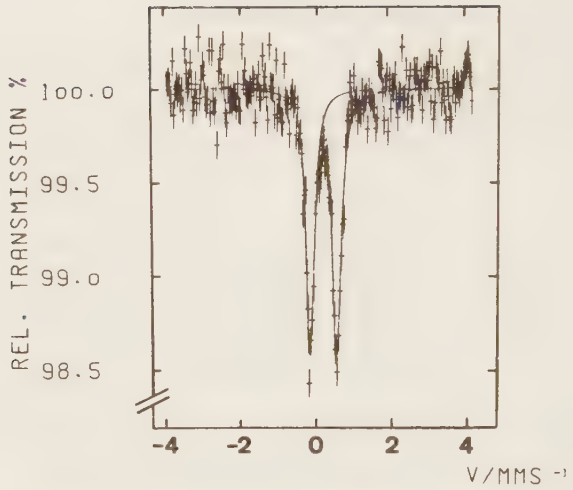


Abb. 56: ^{57}Fe-Mößbauer-Spektrum von $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30a).

4.3.7. Monomere und polymere Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe mit 4,4'-Diisocyanobiphenyl (dibph) als axialer Ligand

4.3.7.1. Vorbemerkungen

Während in den undotierten und dotierten Verbindungen $[PcMO]_n$ (M = Si, Ge, Sn) eine eindeutige Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Interingabstand diskutiert wird[151,156], ist in $[PcML]_n$ (M = Übergangsmetall; L = zweizähniger organischer Brückenligand) eine solche Abhängigkeit noch nicht eindeutig geklärt[223,260]. Abstandsdiskussionen berücksichtigten bisher nicht die unterschiedliche Natur des Liganden und den unterschiedlichen Bindungscharakter zwischen Ligand⟶Metall[223,260]. Daher sollten mit dibph entsprechende Polymere mit Eisen und Ruthenium als Zentralmetall hergestellt und deren elektrischen Leitfähigkeiten

mit den bekannten von $[PcM(dib)]_n$ verglichen werden.

4.3.7.2. Synthese und Charakterisierung

Die Umsetzung zu den Monomeren $PcFe(dibph)_2$ (34a) und $PcRu(dibph)_2$ (34b) erfolgt nach dem im Kapitel 4.3.6. beschriebenen Verfahren. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Monomers 34b, das auch in diesem Fall die Hexakoordination des Liganden am Metallphthalocyanin beweist, zeigt wieder ohne Zusatz von freiem Liganden die Bildung von Dimeren bzw. Oligomeren an (Abb. 57, Tab. 16). Es ist also auch bei diesem Liganden eine eindeutige Tendenz zur Polymerisation zu beobachten.

Tab. 16: ^{1}H-NMR-Daten von $PcRu(dibph)_2$ (34b)[a].

H^a	H^b	H^c	H^d	Pc (C^1-C^4)	
5.23	6.60	6.99	7.14	9.32	8.01
4;m	4;m	4;m	4;m	8;m	8;m
				9.23	7.93 [b]

a) aufgenommen in $CDCl_3$; δ in ppm, zur Benennung von H^a, H^b, H^c, H^d vergl. Abb. 57;
zweite Zeile: Integration, Multiplizität.

b) Signale der Oligomeren.

Die Umsetzung von Metallmakrocyclus PcM mit diesem Liganden im Verhältnis 1 : 1.1 führt daher, wie erwartet, zu den entsprechenden Polymeren $[PcFe(dibph)]_n$ (35a) und $[PcRu(dibph)]_n$ (35b).

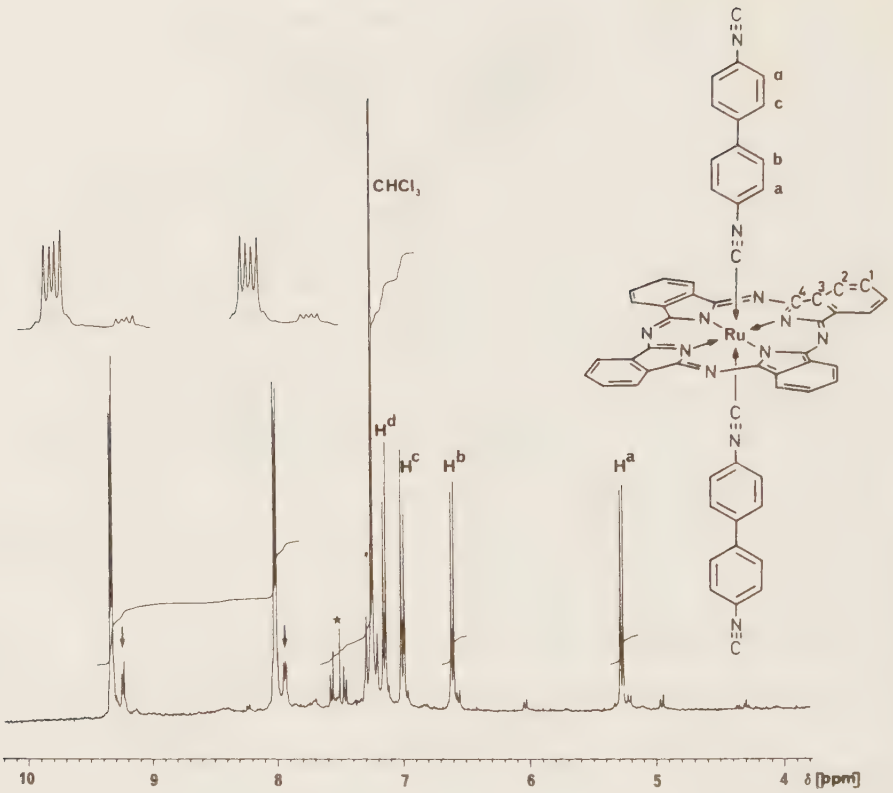


Abb. 57: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) von $PcRu(dibph)_2$ (34b) ohne Zusatz von freiem Liganden; ↑ Signale des Oligomeren; ★ Signale des freien Liganden.

Im Infrarotspektrum der Verbindungen 34 und 35 findet man die $\nu_{N\equiv C}$-Schwingung wieder als intensivste Bande. Analog der entsprechenden Phenylisocyanid-Monomeren $PcM(phNC)_2$ (25) erfährt sie im Eisen-Monomer 34a im Vergleich zum freien Liganden (2120 cm^{-1}) eine geringfügige Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, wogegen im $PcRu(dibph)_2$ (34b) aufgrund der ausgeprägteren Metall-Ligand

Rückbindung eine signifikante Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen festgestellt wird. Nach Polymerisation ist auch bei diesem Brückenliganden ein Absinken der $\nu_{N\equiv C}$-Frequenz gegenüber dem Monomer festzustellen, wobei der Grad der Verschiebung bei 34a zu 35a bzw. 34b zu 35b etwa gleich ist (Tab. 17 und Abb. 58 - 61). Im Vergleich zu phNC und dib zeigt dibph das geringste π-Akzeptorvermögen.

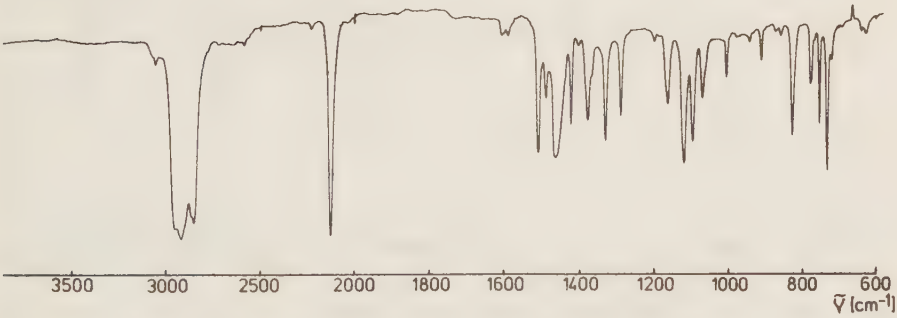


Abb. 58: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(dibph)_2$ (34a).

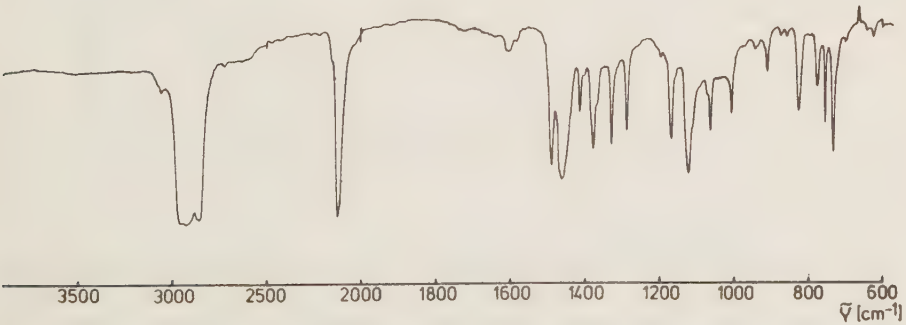


Abb. 59: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(dibph)_2$ (34b).

Tab. 17: ν_{NC}-Valenzfrequenz von 34 und 35 [cm^{-1}].

M	L = dibph	frei	$PcML_2$	$[PcML]_n$
Fe		2126	2130	2113
Ru			2122	2101

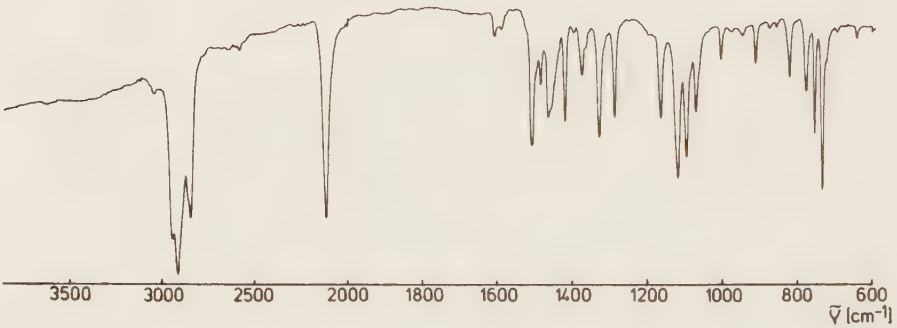


Abb.60: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcFe(dibph)]_n$ (35a).

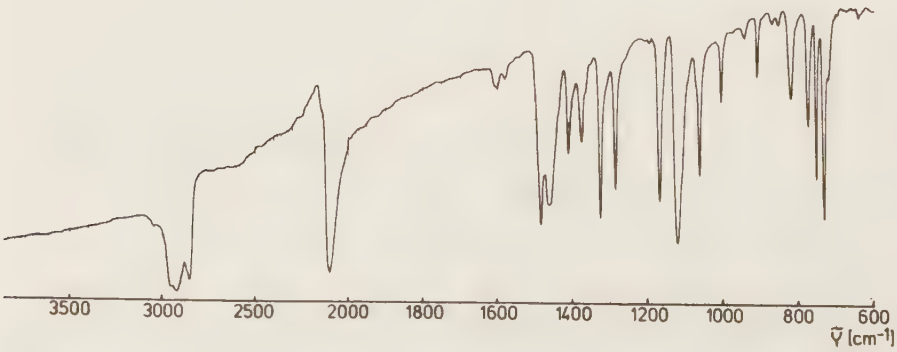


Abb. 61: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(dibph)]_n$ (35b).

4.4. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit neutralen Cyaniden

4.4.1. Vorbemerkungen

Die nunmehr klassischen Arbeiten von TAUBE über gemischtwertige, zweikernige Ruthenium-Pyrazin-Komplexe[332] X_5Ru^{II}-pyz-$Ru^{III}X_5$ waren der Beginn einer von da an systematischen Untersuchung der Elektronentransfereigenschaften derartiger Brückenliganden[333-337]. Diese Untersuchungen führten zu der Formulierung allgemeiner Kriterien für die Beziehung zwischen Brückenligandstruktur und Größe der Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren[338].

Eine systematische Molekülorbitalanalyse für zweizähnige Cyanidmoleküle läßt für konjugierte Dicyanliganden eine starke Kopplung der Metallorbitale erwarten, die in der Reihe NC-CN > NC-$^-$C(C(CH_3))-CN > NC-C_6H_4-CN abnimmt[339]. Die Austauschwechselwirkung im X_5Ru^{II}-NC-C_6H_4-CN-$Ru^{II}X_5$[340] sollte dabei nicht weit unter dem des Pyrazins liegen[332,333].

Daher sind zweizähnige Cyanide als Brückenliganden von potentiellem Interesse.

4.4.2. Synthese und Charakterisierung monomerer Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe $PcRu(RCN)_2$ mit Acetonitril und Benzonitril

$PcFe(II)L_2$-Verbindungen mit aliphatischen oder aromatischen Cyaniden als axiale Liganden sind bisher nicht bekannt. Auch entsprechende $PcRu(II)L_2$-Verbindungen, die in Substanz gefaßt

wurden, sind bisher nicht beschrieben worden. In Lösung war jedoch, ausgehend von PcRu(CO) bzw. PcRu(CO)L, durch Photolyse $PcRuL_2$ (L = CH_3CN) UV-spektroskopisch nachgewiesen und das Halbwertspotential bestimmt worden[230]. Gleichzeitig sollte nach KRÜGER durch Extraktion von PcRu(II)·6 $C_6H_5NH_2$ (15a) bzw. PcRu(II)·o-$CH_3C_6H_4NH_2$ (15b) mit Acetonitril relativ sauberes PcRu darstellbar sein[225].

Zur Klärung dieser Diskrepanz einerseits, und im Hinblick auf die mögliche Darstellung von Polymeren mit zweizähnigen Cyanidbrückenliganden andererseits, wurde zunächst grundsätzlich das Koordinationsverhalten von einzähnigen Cyaniden an PcM (M = Fe, Ru) untersucht. Als Ligand wurde das einfachste aliphatische Cyanid (Acetonitril), sowie das einfachste aromatisch substituierte System (Benzonitril) ausgewählt.

Umsetzungsversuche von PcFe mit diesen Liganden verliefen ergebnislos. Trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen und schonender Umsetzungsversuche bei Raumtemperatur konnte immer nur das eingesetzte β-PcFe zurückgewonnen werden. Dagegen konnte PcRu entsprechend der Methode zur Synthese von $PcM(RNC)_2$ problemlos umgesetzt werden. Bereits bei Raumtemperatur erfolgt im Überschuß des flüssigen Liganden eine quantitative Umsetzung. Nach Abdestillieren des überschüssigen Liganden im Vakuum konnten $PcRu(CH_3CN)_2$ (36) und $PcRu(phCN)_2$ (37) als analytisch reines dunkelblaues mikrokristallines Pulver isoliert werden.

$PcRu(phCN)_2$ (37) ist ebenso wie die Monomeren $PcM(RNC)_2$ 23-27 (M = Fe, Ru) relativ gut in Chloroform löslich, dagegen zeigt $PcRu(CH_3CN)_2$ (36) in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petrolether 30/50 und selbst in Acetonitril nur eine geringe Löslich-

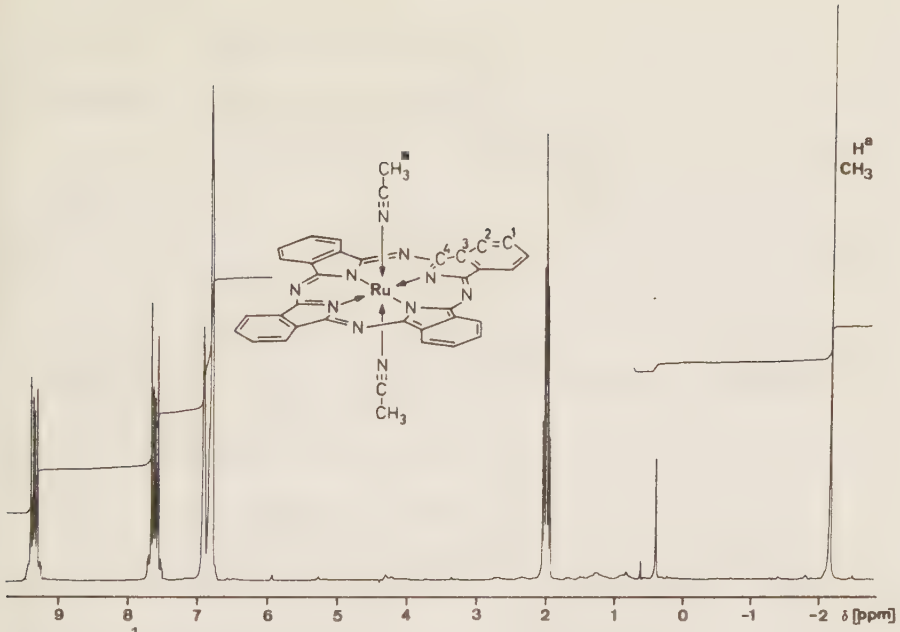


Abb. 62: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; Toluol-d_8) von $PcRu(CH_3CN)_2$ (36).

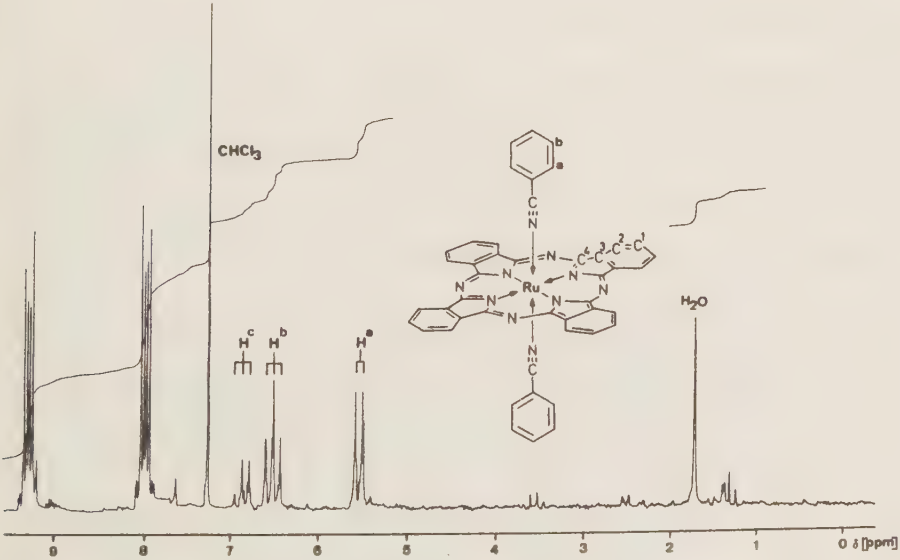


Abb. 63: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(phCN)_2$ (37).

keit. Dagegen ist die Löslichkeit in Benzol bzw. Toluol groß genug um 36 ebenso wie 37 ^{1}H-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren (Abb. 62, 63 und Tab. 18).

Tab. 18: ^{1}H-NMR-Daten von 36 und 37[a].

	H^a	H^b	H^c	Pc
$PcRu(CH_3CN)_2$[b]	-2.15			9.56; 7.79
	8;s			8;m; 8;m
$PcRu(phNC)_2$[c]	5.49	6.47	6.83	9.29; 7.95
	4;d(7.3)	4;t(7.3)	2;t(7.3)	8;m; 8;m;

a) δ in ppm, zur Benennung von H^a-H^c und der Pc-Protonen vergl. Abb. 62 und 63 .
zweite Zeile: Integration; Multiplizität (Kopplungskonstante in Hz).

b) in Toluol-d_8. c) in $CDCl_3$.

Die thermische Analyse bestätigt zusätzlich die Stöchiometrie. 36 und 37 zeigen in etwa die gleiche thermische Stabilität, der Beginn der Abspaltung (ab 150°C) liegt insgesammt aber tiefer im Vergleich zu den Isocyanidverbindungen 23 bis 37.

Ebenso wie bei den Isocyanidverbindungen läßt sich bei Cyaniden aus der Lage der $\nu_{C\equiv N}$-Schwingung im IR-Spektrum Aussagen bezüglich der Bindungsstärke treffen[294c,341]. Im IR-Spektrum von 36 bzw. 37 (Abb. 64 und 65) ist die ν_{CN}-Schwingung (2277 bzw. 2241 cm^{-1}) 21 bzw. 11 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen gegenüber dem freien unkoordinierten Liganden verschoben (2256 bzw. 2230 cm^{-1}) [268,342]. Die Ligand-Metallbindung in 36 und 37 weist

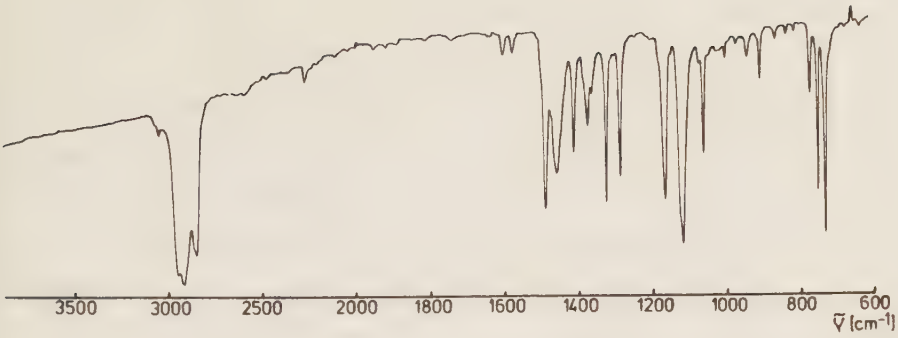


Abb. 64: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(CH_3CN)_2$ (36).

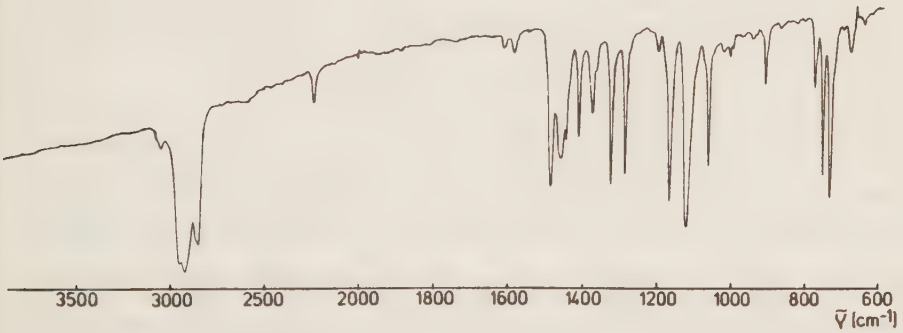


Abb. 65: IR-Spektrum von $PcRu(phCN)_2$ (37).

somit überwiegend σ-Donor-Anteile auf.

Im Spektrum von 37 lassen sich zusätzlich die Banden bei 1445 und 680 cm^{-1} Schwingungen des koordinierten Liganden zuordnen.
Das IR-Spektrum von 36 ist mit dem von KRÜGER dem PcRu zugeschriebenen Spektrum identisch.

Die UV-Spektren von 36 und 37 zeigen das erwartete Aussehen und sind nur wenig lösungsmittelabhängig (Tab. 19).

Tab. 19: UV/VIS-Daten.

	Lösungsmittel	λ_{max} [nm]			Lit.
$PcRu(CH_3CN)_2$ (36)	$CHCl_3$	315	583	643	
	CH_2Cl_2	312	578	633	230
	Chlorbenzol	315	583	643	
	Benzol	316	582	641	
	Benzol	-	584	645	225
$PcRu(phCN)_2$ (37)	$CHCl_3$	315	583	643	

Die UV-Daten von 36 stimmen mit denen von KRÜGER[225] für PcRu angegebenen Daten überein, weichen aber von den von DOLPHIN[230] für $PcRu(CH_3CN)_2$ veröffentlichten Daten ab.

Abschließend ist also festzustellen, daß die Umsetzung von Cyanidliganden mit PcRu zu stabilen Verbindungen führt. Daher sollte KRÜGER tatsächlich nicht PcRu sondern das Bisacetonitril-Produkt vorliegen gehabt haben*. Die von DOLPHIN angegebenen UV-Daten dagegen sprechen eher für das Vorliegen einer gemischtkoordinierten Verbindung.

4.4.3. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit 1,4-Dicyanobenzol (dcb) als axialer Ligand

Den im vorigen Kapitel geschilderten Ergebnissen zufolge sollten auch mit dem zweizähnigen Liganden 1,4-Dicyanobenzol (dcb) stabile bisaxial koordinierte Phthalocyaninatoruthenium(II)-

* Diese Tatsache ist vor allem bezüglich seiner Untersuchungen zum chemischen Verhalten von PcRu zu beachten.

Komplexe darstellbar sein.

$PcRu(dcb)_2$ (38) kann nicht durch Umsetzung von PcRu in einer Schmelze des überschüssigen Liganden dargestellt werden, da dcb einen Schmelzpunkt von 225°C besitzt, 38 aber schon ab 205°C beginnt den Liganden wieder abzuspalten. Die Darstellung von 38 gelingt jedoch in Lösung durch Reaktion von PcRu mit einem 50-fachen Überschuß dcb. Das schwarzblaue Produkt kann ^{1}H-NMR-spektroskopisch als $PcRu(dcb)_2$ identifiziert werden (Abb. 66).

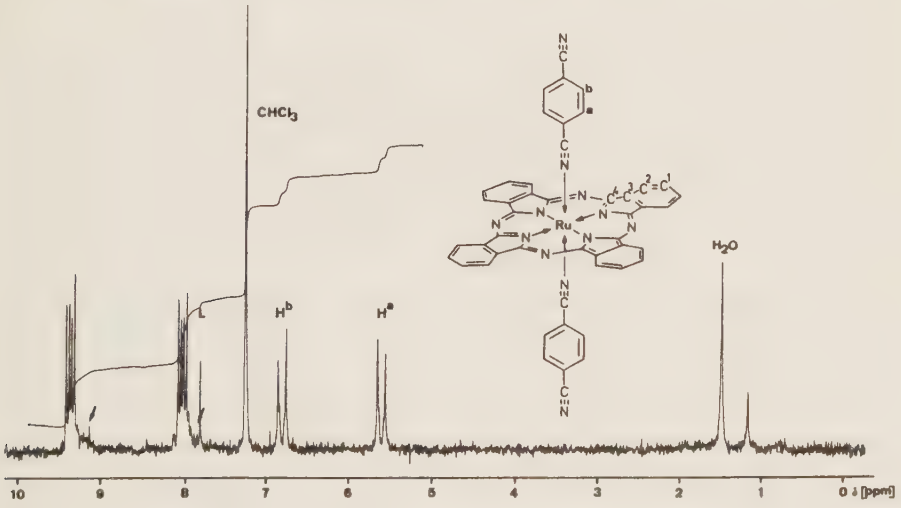


Abb. 66: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz; $CDCl_3$) von $PcRu(dcb)_2$ (38).

Wie schon in Kap. 4.3.6. für $PcML_2$ (L = zweizähniges Isocyanid) beschrieben, läßt sich auch hier die Polymerisation $PcRu(dcb)_2$ zu $[PcRu(dcb)]_n$ in Lösung ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgen. Das in Abb. 66 dargestellte Spektrum von 38 wurde sofort nach Probenbereitung aufgenommen. Aus dem Signal bei 7.77 ppm, das dem freien Liganden zuzuordnen ist, kann auf eine bereits nach wenigen Minuten vorhandene Dissoziation geschlossen werden. Durch Zusatz

von freiem Ligand läßt sich diese Dissoziation unterdrücken. Ohne Ligandenzusatz tauchen nach einiger Zeit im Tieffeldbereich, neben den, von den Pc-Protonen des Monomers herrührenden Multipletts mit Zentren um 9.31 und 7.99 ppm, Multipletts mit Zentren um 9.13 und 7.86 ppm auf. Diese Tieffeld-Multipletts lassen sich wiederum als Pc-Signale verbrückter dimerer löslicher Verbindungen interpretieren. Nach ca. 24 h ist aus der $CDCl_3$-Lösung ein dunkler Feststoff ausgefallen, und die Lösung ist nur noch schwach gefärbt. Dieses Produkt läßt sich IR-spektroskopisch als Polymer $[PcRu(dcb)]_n$ (39) identifizieren.

Auch in diesem Fall sollte die Polymerisation entsprechend dem Reaktionsschema 6 (Seite 89) erfolgen. Gegenüber 33 scheint bei 38 nur noch das Dimer löslich genug zu sein, um ^{1}H-NMR-spektroskopisch erfaßt werden zu können. Jedenfalls sind keine weiteren Multipletts im Spektrum zu erkennen. Der zeitliche Verlauf der Bildung oligomerer Produkte ist in Abb. 67 dargestellt.

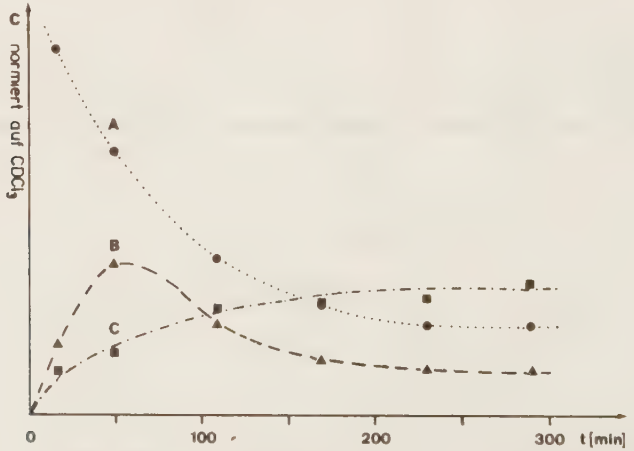


Abb. 67: Veränderung der Konzentration von Ausgangsstoff A ($PcRu(dcb)_2$), Zwischenprodukt B (dcbPcRudcbPcRudcb) und freier Ligand C in Lösung in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Zuordnung der Signale des axialen Liganden ist in den Oligomeren aus Intensitätsgründen mit Unsicherheit verbunden. Als Maß für die Konzentration der einzelnen Spezies wurde daher die Integration der Pc-Protonen benützt. Alle Integrationen wurden auf die während der Meßzeit als konstant zu betrachtenden Konzentration an $CHCl_3$ normiert. Die Veränderung der Konzentration des freien Liganden L in der Lösung kann in grober Näherung als Maß für die Bildung der nicht mehr direkt NMR-spektroskopisch erfaßbaren schwerlöslichen Oligomeren gesetzt werden.

Im normalen präparativen Maßstab läßt sich $[PcRu(dcb)]_n$ (39) analog zum ^{1}H-NMR-Experiment durch Umsetzung von PcRu mit dem Liganden im Verhältnis 1 : 1.1 unter Rückfluß in Chloroform oder Aceton herstellen. Etwaige geringe Verunreinigungen durch Monomer lassen sich durch zusätzliche Extraktion entfernen.

38 und 39 besitzen nahezu die gleiche thermische Stabilität. 39 verliert in einer scharfen Stufe beide Liganden zwischen 205 und 300°C. Wird das Polymer lediglich bei Raumtemperatur getrocknet enthält es noch wechselnde Anteile an Lösungsmittel (Aceton). Dieses Kristallsolvens wird in einer breiten Stufe zwischen 40 und 215°C abgegeben. Durch Trocknen des Polymers bei ca. 60°C im Hochvakuum läßt sich das Lösungsmittel vollständig entfernen. In der TG ist nur noch ab 220°C der Massenverlust des koordinierten Liganden zu beobachten. Der TG-Rückstand läßt sich IR-spektroskopisch jeweils als PcRu identifizieren.
Obwohl die Ru-NCR-Bindung etwa die gleiche thermische Stabilität wie die Ru-CNR-Bindung besitzt, gelang massenspektroskopisch keine Detektion des Molekülpeaks. Im FD-Massenspektrum von $PcRu(dcb)_2$ konnte lediglich bei m/e = 1228 eine Signalgruppe

detektiert werden, die wieder einem im Spektrum gebildeten Dimer $(PcRu)_2$ zuzuschreiben ist.

Bei zweizähnigen symmetrischen Liganden mit D_{2h}-Symetrie wird durch einzähnige Koordination die Symmetrie auf C_{2v} erniedrigt. Werden dagegen beide Koordinationsstellen betätigt, so wird wieder die D_{2h}-Symmetrie erhalten. Durch diese Symmetrieveränderung erhält man bei jeder Koordinationsart ein prinzipiell anderes Infrarot-Spektrum, da sich die Intensitäten ändern und viele Banden, die im D_{2h}-Fall IR-inaktiv sind, im C_{2v}-Fall IR-aktiv werden. Anhand solcher Symmetriebetrachtungen ist also eine strukturelle Unterscheidung zwischen monomerer und polymerer Verbindung möglich. Dieser Effekt ist bei Verbindungen mit Pyrazin als Brückenligand besonders stark ausgeprägt und läßt sich sogar zur Bestimmung des Polymerisationsgrades verwenden[185,223,224]. Ähnliche Symmetriebetrachtungen wurden auch bei den Liganden Bipyridin und 1,4-Diisocyanobenzol mit Erfolg angewendet[224,328]. Entsprechend sind für dcb als 1,4-disubstituiertes Benzolderivat dieselben Symmetriebetrachtungen möglich. Die zentrosymmetrische Ringschwingung des axialen Liganden (Notation: $\nu_{8a,b}$[343b]), die im freien Liganden IR-inaktiv ist, wird durch die Symmetrieerniedrigung in 38 IR-aktiv und ist bei 1592 cm^{-1} zu erkennen (Abb. 68). Im Polymer führt die zweizähnige Koordination des Liganden wieder zu einer Erhöhung der lokalen Symmetrie (D_{2h}). Die zentrosymmetrische Ringschwingung ist daher jetzt IR-inaktiv (Abb. 69), aber Raman-aktiv (Abb. 70). Die in-plane-bending C-H-Schwingung (9a,b)[343], die im freien Liganden im Ramanspektrum bei 1176 cm^{-1} erscheint, sollte im Monomer IR-aktiv, im Polymer IR-inaktiv aber Raman-aktiv sein. Im

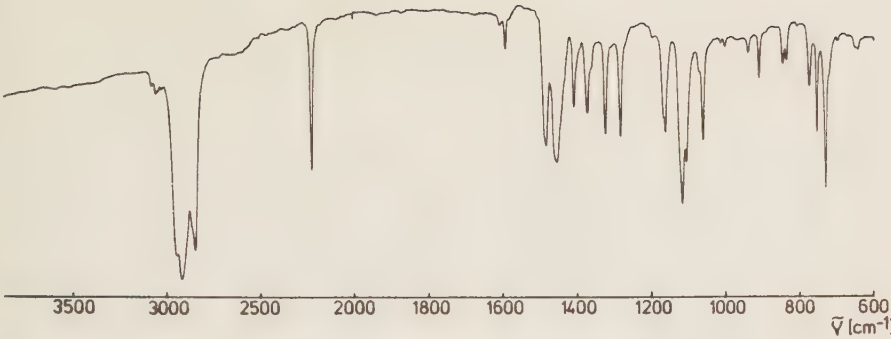


Abb. 68: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(dcb)_2$ (38).

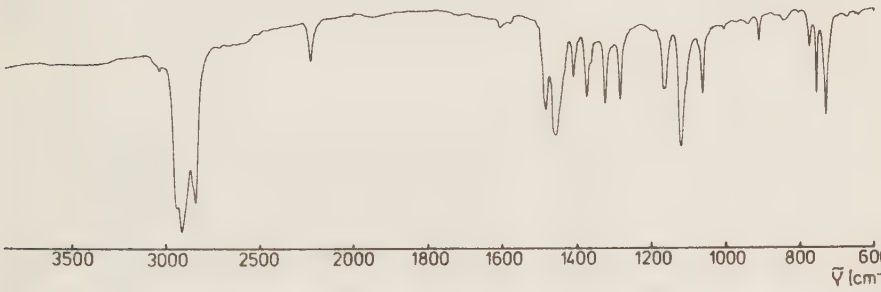


Abb. 69: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(dcb)]_n$ (39).

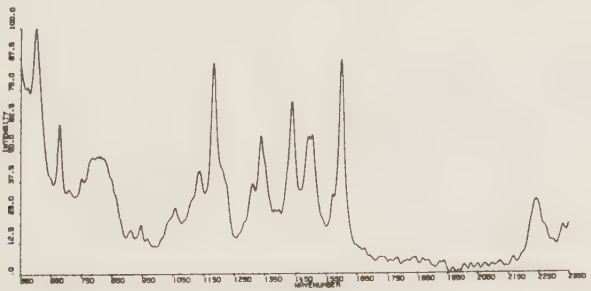


Abb. 70: Raman-Spektrum (fest) von $[PcRu(dcb)]_n$ (39);
Erregerlinie: 530.9 nm; 80 mW.

Ramanspektrum von 39 ist bei 1182 cm^{-1} eine deutliche Absorption zu erkennen, eine sichere Zuordnung dieser Bande ist aber nicht möglich, da im gleichen Bereich die intensive ν_{C-CN}-Schwingung absorbiert. Im Bereich der C-H-out-of-plane-Schwingung des freien Liganden ist in 38 eine Doppelbande, in 39 nur noch eine schwache Bande zu erkennen. Die Verschiebung der γ_{C-H}-Schwingung des Makrocyclus ist beim Vergleich von 38 mit 39 nur wenig ausgeprägt (731 → 728 cm^{-1}).

Der Substituenteneffekt der ungebundenen Cyanidgruppe führt in 38 zu einer Erniedrigung der ν_{CN}-Schwingung gegenüber dem freien Liganden (2231 → 2223 cm^{-1}). In 39 mit verbrücktem dcb ist dagegen wieder ein Anstieg der CN-Valenzschwingung zu verzeichnen (2232 cm^{-1})[341].

Die Verbindungen 38 und 39 zeigen eine eigenartige Druckempfindlichkeit. 39 ist in keinem gängigen organischen Lösungsmittel löslich. Nach dem Verreiben unter Druck in einem Mörser wird jedoch eine Löslichkeit in Chloroform festgestellt. Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist vor allem viel freier Ligand zu erkennen. Auch das IR-Spektrum (Abb. 71) hat sich stark verändert. Im Bereich um 1270 und 840 cm^{-1} ist nun nur noch eine Bande vorhanden. Die γ_{C-H}-Schwingung weist eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen auf, die ν_{CN}-Schwingung eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Dasselbe Spektrum erhält man nach dem Verreiben von $PcRu(dcb)_2$ unter Druck im Mörser. Im IR-Spektrum einer so behandelten Probe konnte nie freies PcRu nachgewiesen werden. TG-Untersuchungen weisen auf die Bildung einer definierten Verbindung, wie zB. ein penta- oder hexakoordiniertes Dimer hin, eine eindeutige Strukturentscheidung konnte

jedoch wegen der zu geringen Unterschiede in den analytischen Daten der theoretischen Produkte nicht getroffen werden.

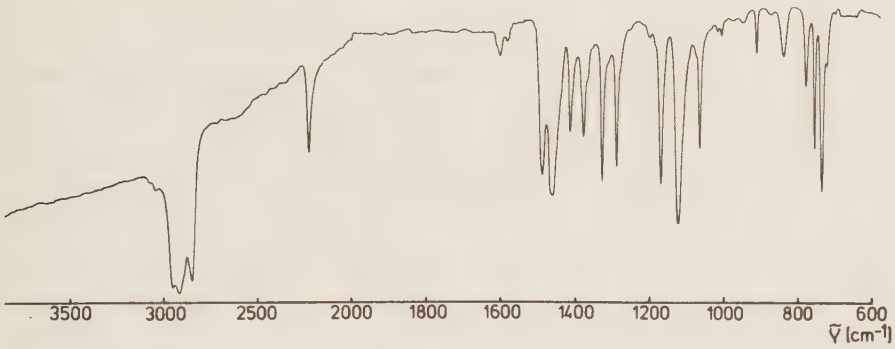


Abb. 71: IR-Spektrum (Nujol) von 38 und 39 nach Verreiben unter Druck.

4.5. Synthese und Charakterisierung von Bis(4-Cyanoisocyanobenzol)phthalocyaninatoeisen(II) (40)

Das metallselektive Koordinationsverhalten der Cyanid- bzw. Isocyanid-Gruppe läßt sich auch bei der Umsetzung von PcFe mit 4-Cyanoisocyanobenzol (cib) deutlich demonstrieren. Es konnte nur

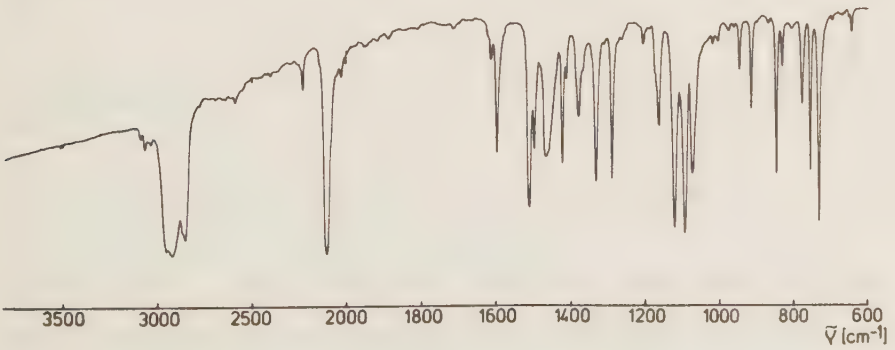


Abb.72: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(cib)_2$ (40).

ein Monomer 40 isoliert werden, im dem der axiale Ligand ausschließlich über die Isocyanidgruppe an das Metall koordiniert ist.

Während im IR-Spektrum von 40 (Abb. 72) die $\nu_{C\equiv N}$-Valenzfrequenz gegenüber dem freien Liganden unverändert bleibt (2230 cm^{-1}), erfährt die $\nu_{N\equiv C}$-Valenzfrequenz nach der Koordination eine Verschiebung um 30 cm^{-1} zu niedrigerer Energie (2105 cm^{-1}). Gleichzeitig ist eine starke Intensitätszunahme dieser Schwingungsbande zu beobachten.

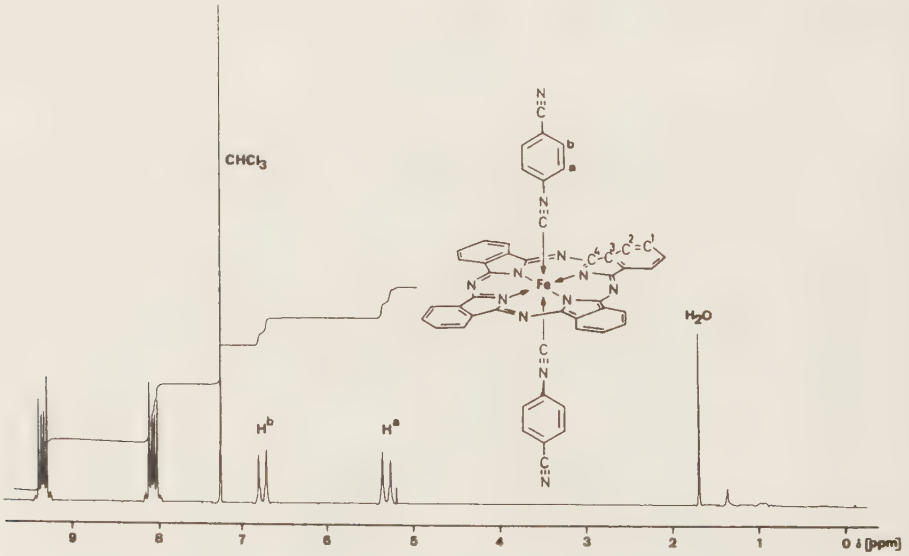


Abb. 73: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz, $CDCl_3$) von $PcFe(cib)_2$ (40).

Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 73) konnte ebenfalls keine Tendenz des Liganden cib abgeleitet werden, beide Koordinationsstellen zu betätigen.

4.6. Monomere und polymere Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit heterocyclischen N-Donorliganden.

4.6.1. Vorbemerkungen

Die Kapitel 4.3. und 4.4. haben gezeigt, daß sowohl bei zweizähnigen Isocyanidliganden als auch bei zweizähnigen Cyanidliganden sowohl im Eisensystem $PcFeL_2$ als auch im Rutheniumsystem $PcRuL_2$ eine starke Tendenz zur Bildung eindimensional überbrückter Strukturen besteht. Auch mit N-heterocyclischen Liganden, wie z.B. Pyrazin, läßt sich im Eisensystem $PcFe(pyz)_2$ in Lösung die Polymerisation zu $[PcFe(pyz)]_n$ spektroskopisch verfolgen[223]. Dagegen zeichnen sich die Ruthenium-Verbindungen $PcRuL_2$ L = pyz, bpy durch eine besondere Stabilität in Lösung aus. Eine naßchemische Darstellung der entsprechenden Polymeren $[PcRu(pyz)]_n$ und $[PcRu(bpy)]_n$ war daher bisher nicht möglich[224]. Zur weiteren Klärung dieses Effekts sollten zusätzliche N-heterocyclische Brückensysteme auf deren Eignung als zweizähnige Brückenliganden in Verbindung mit PcRu untersucht werden. Um gleichzeitig weitere Daten bezüglich des Einflußes unterschiedlicher elektronischer Eigenschaften des Brückenliganden auf die physikalischen Eigenschaften, speziell der elektrischen Pulverleitfähigkeit in polymeren Systemen $[PcML]_n$ zu gewinnen, wurden als Brückenliganden das 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) und das Tetrazin (tz) ausgewählt.

4.6.2. Synthese und ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Dabco ist ein unzersetzt schmelzbarer Feststoff. Die Darstellung des Bisaddukts $PcRu(dabco)_2$ (41) ist daher in einer heterogenen

Reaktion durch Umsetzung von PcRu in einer Schmelze des Liganden möglich. Tz kann sich dagegen unter katalytischen Einwirkungen in der Schmelze explosionsartig zersetzen. Die Darstellung von $PcRu(tz)_2$ (42) in der Schmelze ist daher nicht empfehlenswert[223]. Eine heterogene Umsetzung unter kontrollierbareren Reaktionsbedingungen in Lösung führt jedoch ebenfalls zum Monomer $PcRu(tz)_2$.
Bei beiden Verbindungen lagert sich während der Darstellung zusätzlicher freier Ligand in das Kristallgitter ein.

Im Vergleich zu den analogen Eisensystemen weisen die Rutheniumkomplexe 41 und 42 eine erheblich bessere Löslichkeit auf. Daher erweist sich auch in diesem Fall die ^{1}H-NMR-Spektroskopie als Methode der Wahl zur eindeutigen strukturellen Charakterisierung dieser Verbindungen (Abb. 74 und 75 und Tab. 20).

Tab. 20: ^{1}H-NMR-Daten von 41 und 42[a].

	freier Ligand	H^a	H^b	Pc
(41) $PcRu(dabco)_2$	2.65	-2.43	0.68	9.16;7.91
	12,s	12,t(7.35)	12,t(7.35)	8 ; 8
(42) $PcRu(tz)_2$	10.30	3.79	7.69	9.29;8.04
	2,s	2,d(2.64)	2,d(2.64)	8 ; 8

a) aufgenommen in $CDCl_3$; δ in ppm gegen $CHCl_3$ (7.24 ppm); zur Benennung von H^a, H^b und Pc-Protonen vergl. Abb. 74, 75. zweite Zeile: Integration; Muliplizität (Kopplungskonstante in Hz).

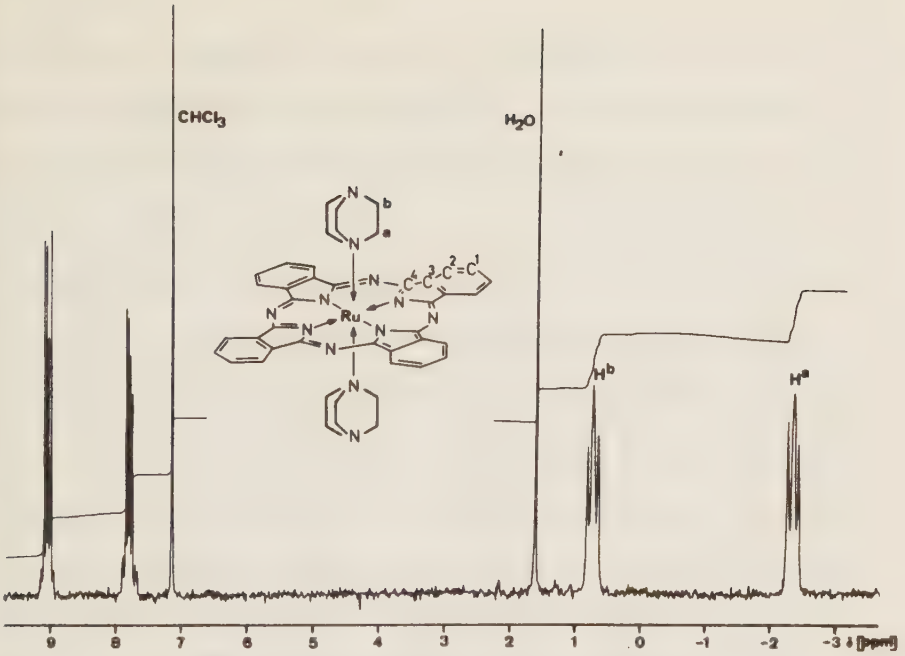


Abb. 74: ^{1}H-NMR-Spektrum (90 MHz, $CDCl_3$) von $PcRu(dabco)_2$ (41).

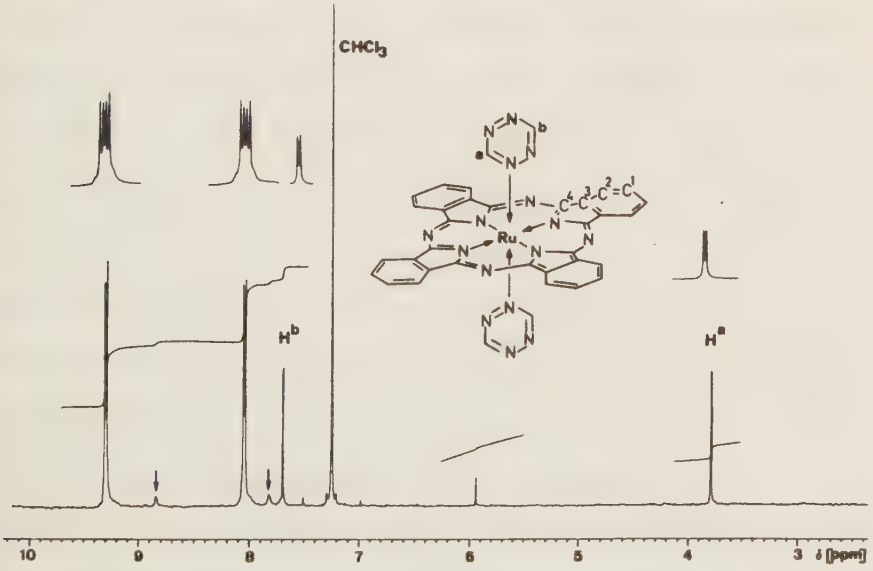


Abb. 75: ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz, $CDCl_3$) von $PcRu(tz)_2$ (42),

↓ Dimer.

Die axiale Koordination an das zentrale Metallatom bewirkt eine z.T. signifikante Änderung der Kopplungskonstante. Die im freien Liganden tz nicht aufgelöste para-Kopplung J_{ad} wird auf 2.64 Hz erhöht.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 42 (Abb. 75) klärt endgültig die Frage der Art der Koordination des Tetrazins an Metallphthalocyanine[344]. Eine gleichzeitige Koordination beider Stickstoffatome an das Metallatom im Sinne einer edge-on-Koordination ist auszuschließen. Tetrazin koordiniert ausschließlich end-on über ein Stickstoffatom.

42 scheint eine relativ starke Tendenz zur Dissozation zum entsprechenden Dimer aufzuweisen. Selbst wenn die $CDCl_3$-Lösung unter Zusatz eines 100-fachen Überschuß an Tetrazin bereitet wird, kann die Dissoziation nicht zurückgedrängt werden. Andererseits genügt bereits das als Kristallsolvens eingelagerte Tetrazin zur Stabilisierung des Monomer/Dimer-Gleichgewichts bei Raumtemperatur. Lediglich das Dimer scheint löslich genug zu sein, um NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden zu können. Weitere Pc-Systeme wurden nicht beobachtet. Auch 41 zeigt bei Raumtemperatur nur geringe Tendenz zur Betätigung beider Koordinationsstellen. Noch nach Tagen ist im Spektrum von $PcRu(dabco)_2 \cdot x$ dabco kein Ansatz zur Polymerbildung erkennbar (Abb. 74). Dagegen sind nach Umsetzungen von PcRu und dabco in Lösung bei erhöhter Reaktionstemperatur im NMR-Spektrum, neben den Signalen von 42, Multipletts bei 8.76 und 7.76 ppm bzw. 8.64 und 7.66 zu beobachten, die empirisch Verbindungen dimerer bzw. trimerer Struktur zugeordnet werden können.

Entsprechend Schema 6 (Seite 89) liegen die Zwischenprodukte in einem Gleichgewicht nebeneinander vor. Für Verbindungen $PcML_2$

mit zweizähnigen Isocyanid- bzw. Cyanidbrückenliganden werden bei der Polymerisation in Lösung die Oligomeren ab einer bestimmten Kettenlänge unlöslich und werden so dem Reaktionsgleichgewichtsschema entzogen. Durch diese formale Verlagerung des Gleichgewichts wird eine quantitative Umsetzung zum Polymer möglich. Dieser letzte Reaktionsschritt scheint bei dem tz-Monomer 42 und vor allem bei dem dabco-Monomer 43 thermodynamisch oder kinetisch gehemmt zu sein. Der Versuch, den während der Polymerisation durch Abdissoziation freiwerdenden Liganden dabco durch Zugabe von Säuren dem Gleichgewicht zu entziehen, scheitert daran, daß bereits eine Protonierung am koordinierten Liganden dabco erfolgt und dadurch eine Betätigung beider Koordinationsstellen blockiert wird[345]. Lösliche Oligomere lassen sich auch bei Variation der Ligandenüberschußkonzentration nachweisen. Bei Veränderung der Konzentration auf einen 1 : 1-Ansatz ist die Existenz unumgesetzten Ausgangsprodukts nicht auszuschließen. Höhere Konzentrationen dagegen verschieben die Gleichgewichte in Schema 6 nach links, und die Bildung der löslichen Produkte wird begünstigt. Gleichzeitig wird aber bei hohen Ligandenkonzentrationen das Gleichgewicht des ersten Reaktionsschrittes nach rechts verlagert.

Zur gezielten Synthese polymerer Verbindungen wurde daher PcRu mit einem Überschuß an dabco bzw. tz bei erhöhter Temperatur umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird abgesaugt, und die löslichen Monomere und Oligomere mit Chloroform extrahiert. Als Rückstand erhält man $[PcRu(dabco)]_n$ (43) und $[PcRu(tz)]_n$ (44). Hierbei handelt es sich sicherlich nicht um Produkte einheitlichen Polymerisationsgrades, sondern um ein Gemisch von Oligomeren bzw. kurzkettigen Polymeren. Ohne Kenntnis der Gleichgewichts-

konstanten kann auch bei diesen Reaktionsbedingungen eine theoretisch mögliche Anwesenheit von unumgesetztem PcRu nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Es konnte jedoch bei keinem Ansatz PcRu spektroskopisch nachgewiesen werden.

4.6.3. IR-Spektroskopie und thermische Analyse

Tetrazin besitzt wie Pyrazin ein Inversionszentrum. Mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen sollte auch hier IR-spektroskopisch eine Unterscheidung zwischen 42 und 44 möglich sein[328,346]. Während im pyz die zentrosymmetrische Ringschwingung der Rasse 8a um 1600 cm^{-1} auftritt, ist sie in freiem tz bei 1521 cm^{-1} zu beobachten[346]. In diesem Bereich liegen jedoch auch intensive Schwingungen des Phthalocyaninsystems, so daß nach Koordination keine sichere Zuordnung dieser Schwingung mehr möglich ist.
Im IR-Spektrum von freiem Tetrazin sind die beiden intensivsten Absorptionen bei 890 und 1200 cm^{-1} festzustellen[346,347]. Diese Banden sind auch im IR-Spektrum von 42 (Abb. 76) zu beobachten und lassen sich daher dem eingelagerten Tetrazin zuschreiben. Nach Entfernung des Kristall-Tetrazins sind auch diese beiden Banden im Spektrum verschwunden. Die Schwingung bei 1200 cm^{-1} wurde im $PcFe(tz)_2$ irrtümlich dem koordinierten tz zugeordnet[223]. Tatsächlich können jedoch die Banden bei 930 und 1230 cm^{-1} als Schwingungen des koordinierten Liganden interpretiert werden. Während im IR-Spektrum des Polymers 43 (Abb. 77) diese Banden verschwinden, ist eine neue Bande als Schulter bei 1430 cm^{-1} festzustellen.
Im Spektrum von $PcRu(dabco)_2 \cdot x$ dabco können die Banden bei 765, 990, 1055 und 1320 cm^{-1} als die Schwingungen $\varrho(CH_2)$,

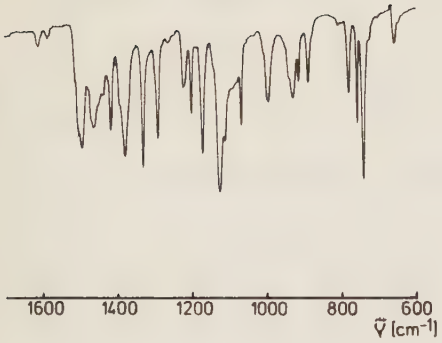


Abb. 76: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(tz)_2 \cdot x\ tz$ (42).

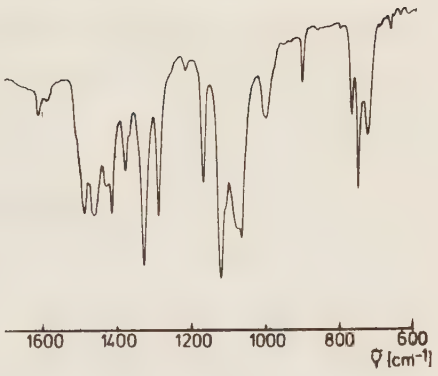


Abb. 77: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(tz)]_n$ (44).

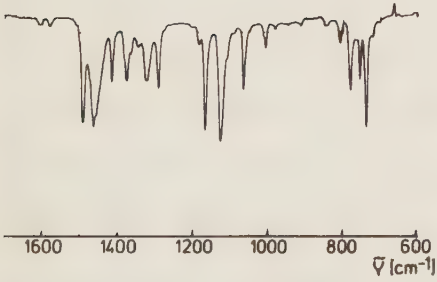


Abb. 78: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(dabco)_2$ (41).

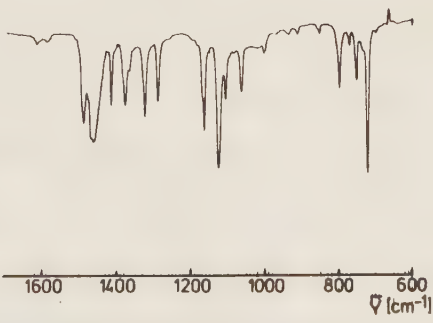


Abb. 79: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(dabco)]_n$ (43).

ν_s (N-C-C), ν_{as} (N-C-C) und $\omega(CH_2)$ des Liganden interpretiert werden[348]. Nach der thermischen Entfernung des in den Kristall eingelagerten zusätzlichen Liganden, verliert die Bande bei 765 cm^{-1} deutlich an Intensität (Abb. 78). Die restlichen Banden verschwinden.

Auch bei diesen Verbindungen tritt die bereits öfters erwähnte Verschiebung der γ-C-H-Schwingung auf (41: 739 cm^{-1} ⟶ 43: 726 cm^{-1}; 42: 739 cm^{-1} ⟶ 44: 732 cm^{-1}).

Sowohl bei 41 als auch bei 42 ist nach dem üblichen Trocknungsverfahren zusätzlicher Ligand in das Kristallgitter der Monomeren eingelagert. Der Verlust dieser Solvensmoleküle wird in der TG als endotherme Stufe beobachtet (42: Δm zwischen 75 - 195°C, T_{max} = 128°C endotherm; 41: Δm zwischen 95 - 260°C, T_{max} = 200°C endotherm). Bei beiden Verbindungen geht diese Stufe fließend in die Abspaltungsstufe der koordinierten Liganden über. Wird für PcRu(dabco)·1.2 dabco im TG-Experiment die Temperatur ca. 4.5 Stunden auf 180°C gehalten, so läßt sich diese Zersetzungsstufe unterdrücken und man erhält reines $PcRu(dabco)_2$ (41). Das Kristall-Tetrazin in $PcRu(tz)_2 \cdot x$ tz läßt sich durch 24-stündiges Abpumpen bei 35°C im Hochvakuum entfernen.

42 selbst ist nach den Ergebnissen der Thermogravimetrie bis ca. 90°C stabil. Die beiden Tetrazinliganden werden in zwei extrem flachen Stufen, die ineinander übergehen, abgespalten. Bei der bekannten geringen Beständigkeit von tz[349] ist anzunehmen, daß ein Teil des s-Tetrazins nach der Abspaltung zersetzt wird. Daher ist bei der thermischen Zersetzung von 42 auch kein deutlich ausgeprägtes Ende des Massenverlusts in der TG zu erkennen. Gleichzeitig wird das Pc-System durch diese Zersetzungsprodukte

angegriffen und teilweise (oxidativ) zerstört.

Während der Darstellung des Polymers 43 lagert sich zusätzliches Lösungsmittel ein, das sich nur schwer durch Trocknen im Hochvakuum wieder entfernen läßt. Im TG-Experiment beginnt die endotherme Abgabe des Lösungsmittels zwar bereits bei 50°C,

Tab. 21: Thermische Analyse von 41-44[a].

Verbindung	Abspaltung der Liganden (TG)		DTA-Signal[b]
	Temperaturbereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	T_{max} [°C]
(42) $PcRu(tz)_2$	ab ca. 90	21.1/18.0[c]	220 +
			305 +
(43) $[PcRu(tz)]_n$	115/195 - 360	11.8/8.4[d]	320 +
(41) $PcRu(dabco)_2$[e]	260 - 360	26.8/26.3	340 -
	360 - 535		525 -
(44) $[PcRu(dabco)]_n$[f]	330 - 600	15.5/15.1	520 -

a),b) siehe Tab. 6.

c) Massenverlust bis 500°C : 20.2 %
Tetrazin läßt sich leicht thermisch oder photochemisch zu N_2 + 2 HCN zersetzen[349].

d) Schleppender Beginn, zwischen 115 und 195°C 1.1% Massenverlust, ab 360°C kontinuierlicher Massenverlust.

e) siehe Text, die abgespaltenen Liganden wurden für jede Stufe in einer Kühlfalle aufgefangen und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

f) naßchemisch dargestelltes Produkt.

erstreckt sich jedoch bis 200°C und geht ohne deutlichen Haltepunkt in der Massenkurve in die Abspaltungsstufe des Liganden über. Das abgespaltene Lösungsmittel ($CHCl_3$) läßt sich in einer Kühlfalle auffangen und ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Der Massenverlust durch die Abgabe des Lösungsmittels entspricht dem aus der Elementaranalyse (Chlor-Wert) berechneten Lösungsmittelgehalt. Bis ca. 360°C hat sich in einer exothermen Stufe etwa 2/3 des Liganden aus 43 abgespalten (8.5%, berechneter Massenverlust für HCN + N_2 : 8.3%). Danach erfolgt ein kontinuierlich starker Massenverlust. Im IR-Spektrum des TG-Rückstands sind deutliche Banden bei 2230 cm^{-1} und eine schwache unterhalb 2100 cm^{-1} erkennbar. Wird die TG bei ca. 360°C abgebrochen, ist nur unterhalb 2100 cm^{-1} eine breite Absorption zu erkennen, der Pc-Ring scheint hier noch unzersetzt vorhanden.

Die Abspaltung des koordinierten dabco in 41 erfolgt in zwei endothermen Stufen zwischen 260 und 535°C. Daher kann wie bei den pyz und bpy-Verbindungen das TG-Experiment zur Isolierung von 1 : 1 Addukten ausgenutzt werden. Wird der Aufheizvorgang nach der zweiten Stufe abgebrochen, erhält man ein Produkt, das sowohl in Chloroform als auch in anderen Lösungsmitteln absolut unlöslich ist. Das IR-Spektrum dieses Produkts ist mit dem naßchemisch hergestellten Produkt 42 identisch.

4.7. Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe mit Schwefelliganden

Mit dem koordinierenden Lösungsmittel dmso sind sowohl mit PcFe als auch mit PcRu hexakoordinierte Verbindungen bekannt und bestens charakterisiert[224,350]. Von $PcFe(dmso)_2 \cdot 2$ dmso ist der Molekülbau durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt worden[350]. Obwohl Eisen zu Sauerstoff und Schwefel etwa die gleiche Affinität besitzt, wird das Zentralmetall in den axialen Positionen ausschließlich durch den Schwefel des dmso koordiniert. Neben $PcFe(dmso)_2 \cdot 2$ dmso ist lediglich noch die Verbindung $PcFe(tht)_2$ bekannt, bei der PcFe durch zwei Schwefelliganden koordiniert ist. Zweizähnige Schwefelliganden die prinzipiell zur Ausbildung verbrückter Strukturen befähigt sind, wurden bezüglich ihres Koordinationsverhaltens am PcFe noch nicht untersucht.

Die Auswahl der Liganden Dithian (dt) und Thianthren (th) erfolgte weniger aus strukturellen als aus Gründen vorhandener Vergleichsdaten. Mit PcRu konnte mit diesen S-Donorliganden 1 : 2 bzw. 1 : 1 Komplexe hergestellt werden[224].

$PcFe(dt)_2$ (45) läßt sich sowohl in der Schmelze des Überschüssigen Liganden als auch durch heterogene Umsetzung in einem Lösungsmittel erhalten. Die lösungsmittelfreie Darstellung ist vorzuziehen. Allerdings ist hierbei zu beachten, daß die Reaktionstemperatur (Fp. von dt: 125°C) nur wenig unter der Zersetzungstemperatur des entstehenden Produkts liegt. Nach beendeter Umsetzung läßt sich der Ligandenüberschuß durch Auswaschen mit Ether bzw. Absublimieren im Hochvakuum entfernen. Das als Rückstand verbleibende pulvrige, dunkelgrüne Monomer ist in organischen Lösungsmitteln (Ether, Aceton, Chloroform,

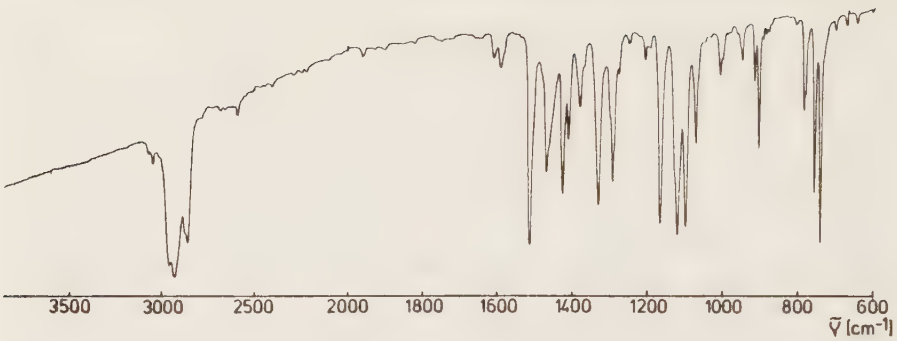


Abb. 80: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(dt)_2$ (45).

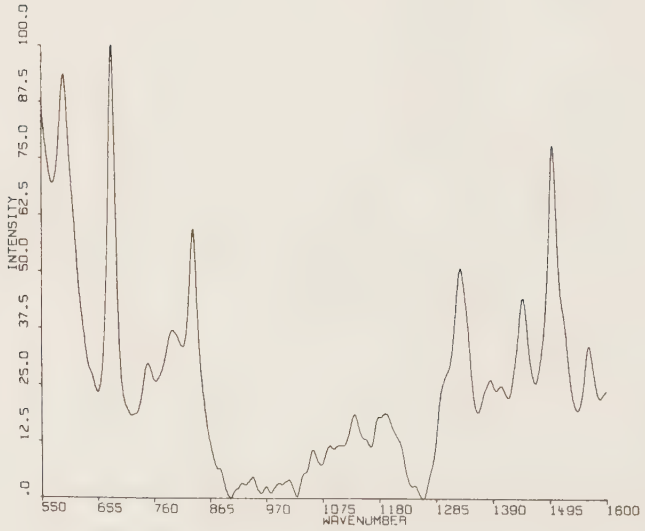


Abb. 81: Ra-Spektrum (fest) von $PcFe(dt)_2$ (45).

Chlorbenzol) praktisch unlöslich. Eine strukturelle Charakterisierung mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie ist somit nicht möglich. Sowohl Elementar- als auch thermische Analyse bestätigen jedoch eindeutig die Stöchiometrie der Verbindung. Die Abspaltung der axialen Liganden erfolgt in einer einzigen Stufe zwischen 120 und 260°C ($\Delta m_{ber.}$: 29.7%, $\Delta m_{gef.}$: 29.4%; endothermes Maxima der DTA-Kurve : 200°C). Somit liegt die thermische Stabilität der Eisen-Verbindung um 140°C tiefer als die der entsprechenden Ruthenium-Verbindung[224].

Im IR-Spektrum von 42 (Abb. 80) lassen sich nur die Banden bei 1410 (δ-CH_2), 997(ϱ_r-CH_2) und 901 cm^{-1} (ϱ_v-CH_2) eindeutig Schwingungen des axialen Liganden zuordnen[351]. Im Vergleich zu PcFe treten nach der Koordination von dt zusätzliche schwache Banden bei 1245, 1202 und 1189 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1385 cm^{-1}, die dem Makrocyclus zuzuschreiben ist, besitzt drei Schultern bei 1295,1280 und 1272 cm^{-1}. Im freien dt wird eine in diesem Bereich absorbierende Bande der ω-CH_2-Schwingung zugeordnet. Die Bande bei 780 cm^{-1} ist aufgespalten.

Das Ramanspektrum unterstreicht zusätzlich die monomere Struktur von 42 unter Erhaltung der zentrosymmetrischen Sesselkonformation des Liganden. Alle IR-aktiven Schwingungen des Liganden sind Ra-inaktiv (Abb. 81). Die im Raman auftretenden Banden können, durch Vergleich mit Literaturdaten[352,353], Schwingungen des Pc-Makrocyclus zugeordnet werden.

Die aus dem Mößbauer-Spektrum (Abb. 82) erhaltenen Werte für δ und ΔE_Q liegen genau wie die literaturbekannten $PcFeL_2$-Verbindungen mit S-Donorliganden etwa im gleichen Bereich wie die der Komplexe mit N-Donorliganden (Tab. 22).

Tab. 22: Raumtemperatur-Mößbauer-Daten für $PcFeL_2$ mit S-Donorliganden.

	δ[mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
$PcFe(dmso)_2$ a)	0.53	2.20
$PcFe(THT)_2$ a)	0.50	2.08
$PcFe(dt)_2$	0.28(4)	2.35(8)

a) Literatur 319); bezogen auf Natriumnitroprussid.

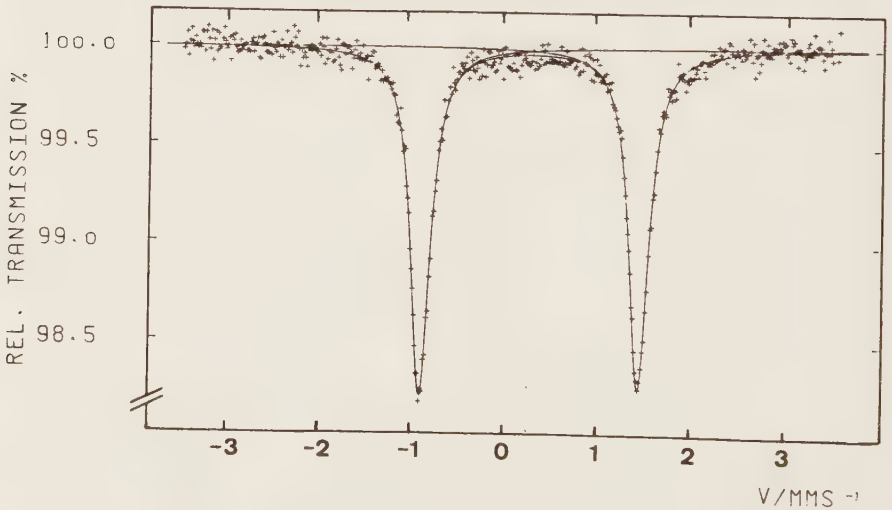


Abb. 82: ^{57}Fe-Mößbauerspektrum von $PcFe(dt)_2$.

Obwohl die Existenz von $[PcRu(dt)]_n$[224] und einer Vielzahl dimerer und polymerer Metallhalogenverbindungen[354] beweist, daß dt prinzipiell als zweizähniger Brückenligand fungieren kann, führte eine Umsetzung von PcFe mit dt im Verhältnis 1 : 1.1 in Chloroform selbst nach 4 Tagen Reaktionszeit noch zu keiner Umsetzung.

Noch längere Reaktionszeiten führen zu einem Gemisch aus Monomer und unumgesetztem Ausgangsprodukt PcFe. Die Gründe für das Verhalten des dt bei den gegebenen Reaktionsbedingungen lediglich mit einer reaktionsfähigen Koordinationsstelle eine Bindung einzugehen bleiben zunächst ungeklärt. Mit dem analogen N-Heterocyclus Piperazin konnte ebenfalls keine polymere Verbindung isoliert werden[223].

Eine Umsetzung zu einem entsprechenden monomeren oder polymeren Thianthrenderivat war weder in einer Schmelze des überschüssigen Liganden, noch in einer heterogenen Umsetzung mit Chloroform als Lösungsmittel möglich. Da die Fe-S-Bindung aller Verbindungen innerhalb eines Variationsbereichs immer etwa die gleiche thermische Stabilität besitzen sollte, war die Nichtreaktion von PcFe in der Schmelze des Liganden zu erwarten (Fp. th : 170°C). Trotz schonender Umsetzungsversuche bei erheblich niedrigeren Temperaturen bis zur Raumtemperatur konnte jedoch, auch bei heterogener Reaktionsführung in Lösung, nur das eingesetzte β-PcFe zurückgewonnen werden.
Dies kann jedoch nur mit sterischen Gründen erklärt werden. Thianthren stellt ein leicht gewinkeltes Molekül dar[355]. Eine Koordination über die axialen freien Elektronenpaare sollte durch die in 9- und 10-Stellung stehenden Schwefel gehindert sein. Die äquatoriale Koordination wird dagegen durch die ankondensierten Aromaten, vergleichbar mit der ortho-Substitution in Pyrazin, sterisch blockiert.
Derselbe Ligand konnte jedoch mit PcRu zu stabilen Produkten

umgesetzt werden[224]. PcFe reagiert also, ebenso wie PcCo*, gegenüber sterischer Blockierung von potentiellen Koordinationszentren wesentlich sensitiver als PcRu.

Diese Ergebnisse zeigen, daß dt und th bei Koordination an das PcFe-System ungeeignet zur Ausbildung polymerer Strukturen sind. Dagegen sollte bei Verwendung starrer und sterisch weniger anspruchsvoller Liganden eine Synthese verbrückter Verbindungen durchaus möglich sein.

4.8. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Ethylendiamin (en) als axialer Ligand

4.8.1. Vorbemerkungen

$PcFe(en)_2$ ist Ausgangsprodukt für viele PcFe(III)-Verbindungen, wobei in Lösung das Eisen von der Oxidationsstufe zwei nach drei oxidiert wird, und gleichzeitig eine Komplexierung des entsprechenden Liganden eintritt[356]. $PcFe(en)_2$ wird hierbei reduktiv, ausgehend von PcFeCl, hergestellt. Da die Existenz von PcRu(III)Cl nicht endgültig bewiesen werden konnte (Kapitel 4.1.) bzw. eine Verbindung entsprechender Stöchiometrie nicht analysenrein erhalten werden konnte, sollte versucht werden, durch entsprechende Oxidation an $PcRu(en)_2$ einen Zugang zum PcRu(III)-System zu finden.

---

* z.B. läßt sich 2t-Butylpyrazin mit PcCo nicht umsetzen, mit PcRu kann dagegen ein stabiles Bisaddukt isoliert werden[159,224].

4.8.2. Synthese und Charakterisierung

Die Extraktion von PcRu mit Ethylendiamin (en) führt zu $PcRu(en)_2 \cdot 1.38$ EtOH (46). Bei dieser Verbindung handelt es sich um eines der wenigen Ruthenium-Monomere, bei dem aufgrund der zu geringen Löslichkeit die ^{1}H-NMR-Spektroskopie zur strukturellen Charakterisierung nicht anwendbar ist.

Das IR-Spektrum von 46 (Abb. 83) beweist die vollkommene Umsetzung des Ausgangproduktes. Die Banden zwischen 700 und 800 cm^{-1} zeigen die typische Intensitätsabfolge eines Monomers. Die Banden bei 3330 und 3280 cm^{-1} lassen sich dem koordinierten en zuordnen. Die Bande bei 3150 cm^{-1} zeigt das vorhandene Kristallsolvens an.

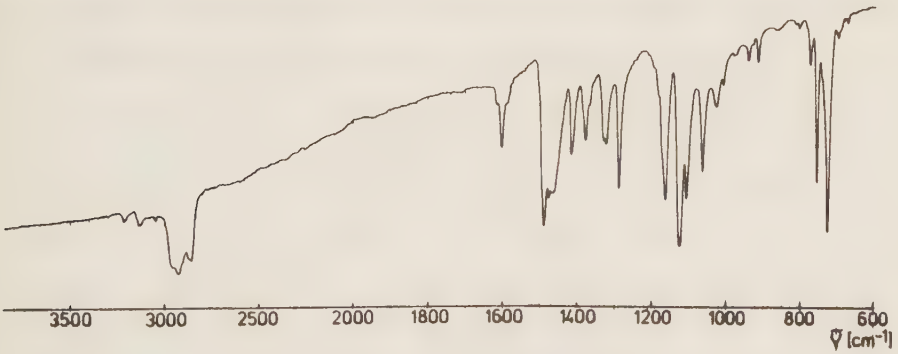


Abb. 83: IR-Spektrum (Nujol) von $PcRu(en)_2 \cdot 1.38$ EtOH (46).

Das DTA/TG/DTA-Diagramm zeigt mehrere Abspaltungsstufen die jedoch mit der angegebenen Stöchiometrie in Einklang stehen. Das Kristallsolvens wird zunächst in einer endothermen Stufe zwischen 85-180°C abgespalten und kann mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. $PcRu(en)_2$ erweist sich als sehr hygroskopisch.

Ein sofort nach der thermischen Abspaltung der EtOH-Solvensmoleküle aufgenommenes IR-Spektrum zeigt bereits Banden bei 3640 cm^{-1} (ν_{O-H}) und um 1600 cm^{-1} (δ_{O-H}). Das restliche Spektrum bleibt unverändert. Zwischen 180°C und 480°C werden dann die beiden koordinierten Liganden abgespalten, und es verbleibt als Rückstand analysenreines PcRu.

Über die Möglichkeit der Reinigung von rohem PcRu über $PcRu(en)_2$ wurde bereits in Kapitel 4.1. hingewiesen.

Die Massenabspaltungskurve der en-Liganden zeigt eine Feinstruktur. Es wurde daher jeweils nach der entsprechenden Stufe die TG-Messung abgebrochen, der abgespaltene Ligand ^{1}H-NMR-spektroskopisch, der TG-Rückstand IR-spektroskopisch charakterisiert. In der 1. Stufe wird en abgespalten, der TG-Rückstand, der sich anhand des Massenverlusts formal als en(PcRuen)PcRuen formulieren läßt, erweist sich ebenfalls als hygroskopisch (IR-Banden bei 3600, 3620 und 1600 cm^{-1}). Die schwachen Banden um 1000 cm^{-1} sind jetzt verschwunden. Das aufgenommene Wasser (1.4 Gew.% = 1 H_2O) spaltet sich später wieder in der TG zwischen 70 und 130°C ab. In der 2. Stufe spaltet sich ebenfalls en ab, der TG- Rückstand läßt sich als $[PcRu(en)]_n$ (47) identifizieren. 47 ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Gegenüber 46 hat sich das IR-Spektrum (Abb. 84) jetzt stark verändert. Wieder ist die typische Absenkung der out-of-plane-Schwingung zu beobachten (737→727 cm^{-1}). Der Verlust des Liganden aus 47, der gleichzeitig der letzten Abspaltungsstufe in der TG von 46 entspricht, erfolgt endotherm zwischen 340°C und 480°C ($\Delta m(-en)_{ber.}$ = 9.2%, $\Delta m_{gef.}$ = 9.0%).

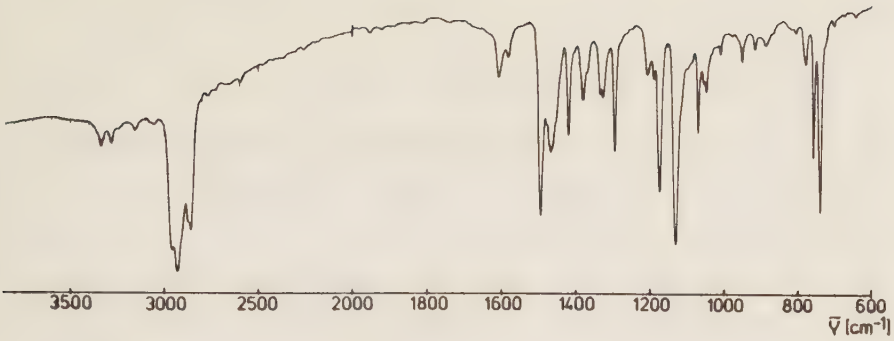


Abb. 84: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(en)]_n$ (47).

Während Umsetzungen von $PcFe(en)_2$ in Methylenchlorid mit schwachen Säuren in Anwesenheit von Luftsauerstoff zu Eisen(III)-Verbindungen PcFeX führen sollen[356], konnte mit $PcRu(en)_2$ unter den selben Reaktionsbedingungen weder eine Verfärbung der Reaktionslösung noch, nach Aufarbeitung der Reaktion, IR-spektroskopisch eine Veränderung des Ausgangsproduktes festgestellt werden.

4.9. Phthalocyaninatoeisen(II)- und -ruthenium(II)-Komplexe mit anionischen Liganden

Die Koordination zweizähniger anionischer Brückenliganden X am PcM(II) führt zu Monomeren $[PcML_2]^{2-}$ (Abb. 85a) bzw. Polymeren $[PcMX]_n^{n-}$ (Abb. 85b).

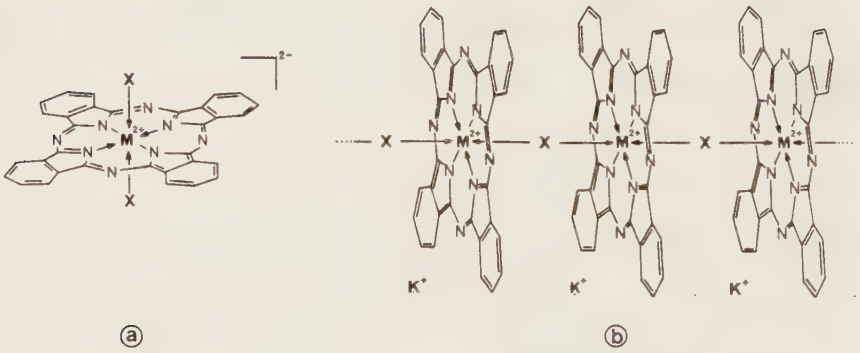


Abb. 85: Mögliche Strukturen bei der Koordination anionischer Liganden X an PcM(II).

In Verbindungen dieses Strukturtyps müssen die Überschußladungen durch externe Kationen kompensiert werden. Beispiele dieses Strukturtyps sind das $K_2[PcFe(CN)_2]$[190] und das $[HPcFeCN]_n$[186c]. Über Komplexe des Phthalocyaninatoruthenium(II)-Systems mit anionischen Liganden ist nur wenig bekannt. KRÜGER[225a] berichtete über die Umsetzung von PcRu in methanolischer Kaliumhydroxidlösung mit KCN*. Definierte Produkte konnten aus dieser Lösung nicht isoliert werden.

---

* Vergl. Fußnote S. 120.

$K_2[PcRu(CN)_2]$ (48a) kann jedoch aus einer ethanolischen KCN-Lösung als violette Plättchen isoliert werden. Die Verwendung des Bis-triphenylphosphiniminium-Kations (PNP^+) als Gegenion führt zu hochkristallinem $PNP_2[PcRu(CN)_2]$ (48b).

Die Art des Kations hat einen starken Einfluß auf die Lage der ν_{CN}-Schwingung im IR-Spektrum. Im Spektrum von 48b (Abb. 86) ist sie als scharfe Bande bei 2083 cm^{-1} zu beobachten. In $K_2[PcRu(CN)_2]$ dagegen absorbiert sie bei 2063 cm^{-1}. Der gleiche Effekt wird auch bei den entsprechenden Eisenverbindungen

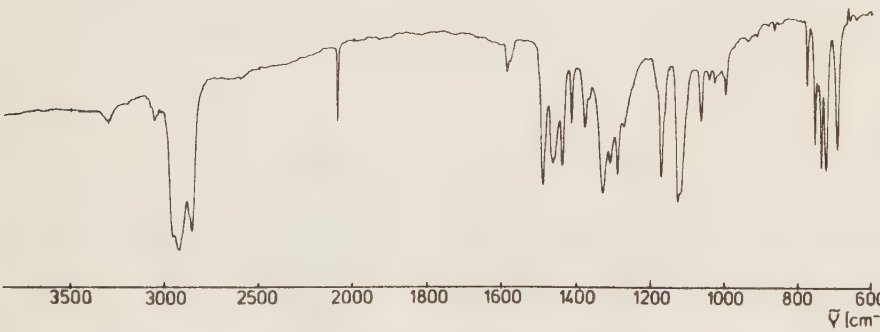


Abb. 86: IR-Spektrum (Nujol) von $PNP_2[PcRu(CN)_2]\cdot 2\ EtOH$ (48b).

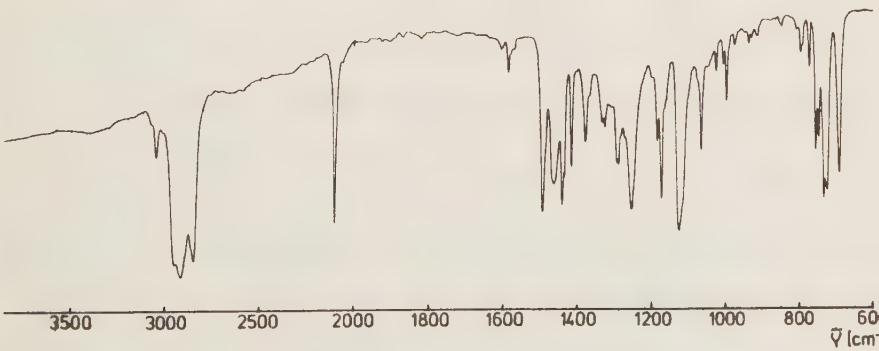


Abb. 87: IR-Spektrum (Nujol) von $PNP_2[PcRu(SCN)_2]$ (49).

beobachtet[223,356], das Zentralmetallatom hat dagegen wenig Einfluß auf die Lage der $\nu_{C\equiv N}$-Bande.

Durch die Anlagerung anionischer Liganden erhöht sich die negative Ladung im Phthalocyanin-Ring. Dies bewirkt eine Komplexdestabilisierung. Entsprechende Komplexe von Fe(II) sind daher bisher nur von dem starken σ- und π-bindenden Liganden Cyanid und Imidazolid bekannt. Eine Koordination des SCN^- an PcFe(II) konnte auch bei Variation des Lösungsmittels, des KSCN-Überschußes und der Reaktionstemperatur nicht beobachtet werden. Mit Ruthenium, das schon bei neutralen Liganden bessere Koordinationseigenschaften zeigte als Eisen, konnte dagegen $PNP_2[PcRu(SCN)_2]$ (49) isoliert werden. Im IR-Spektrum von 49 (Abb. 87) wird die $\nu_{C\equiv N}$-Schwingung als scharfe Bande bei 2105 cm^{-1} beobachtet.

Während mit dem PcRu(II)-System also Komplexe des Strukturtyps entsprechend Abb. 85 a realisierbar sind, konnten bisher Verbindungen entsprechend Abb. 85 b weder mit dem Liganden Cyanid noch mit Thiocyanat erhalten werden:

- $K_2[PcRu(CN)_2]$ ist bei Anwesenheit von einem Überschuß an KCN gelöst in Wasser, Methanol, Ethanol oder Aceton stabil. Auch nach mehrtägiger Reaktion unter Rückfluß konnte kein Fe-analoges zweiwertiges Cyanidpolymer isoliert werden.

- Umsetzungen von PcRu mit KSCN im Verhältnis 1 : 1.1 führen unter vollständiger Auflösung des PcRu zu stabilen tiefblauen Lösungen, aus denen keine eindeutig charakterisierten Produkte isoliert werden konnten.

4.10. Thiocyanathaltige Phthalocyaninatoeisen(III)-Komplexe

Die Stabilität von Komplexen mit anionischen Liganden X kann durch gleichzeitige Oxidation des Zentralmetalls entscheidend erhöht werden. Anionische Komplexe sind deshalb fast ausschließlich von Fe(III) und auch von dem zu Fe(II) isoelektronischen Co(III) erhalten worden. Gleichzeitig wird in einem Polymer $[PcMX]_n$ die Kette in sich neutral und muß nicht mehr durch externe Kationen abgesättigt werden (Abb. 88).

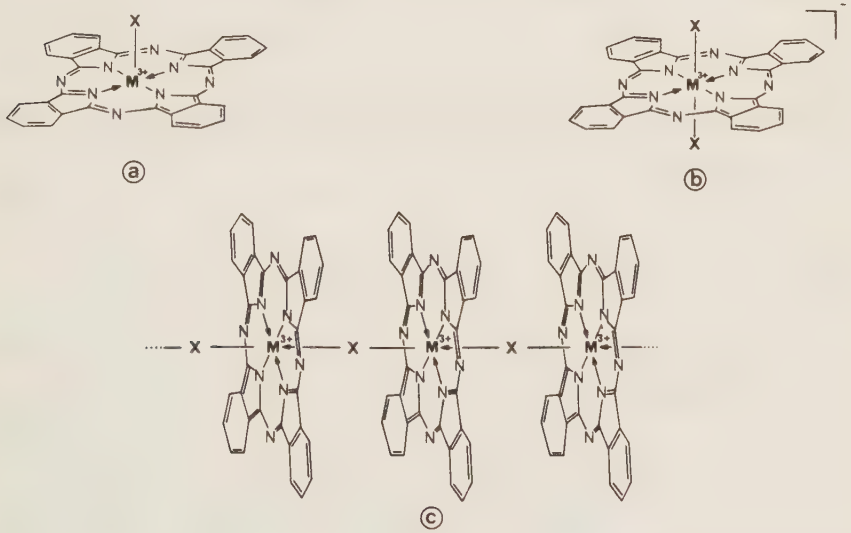


Abb. 88: Mögliche Strukturen bei der Koordination anionischer Liganden X an PcM(III).

Phthalocyanin-Komplexe des zweiwertigen Eisens sind inzwischen bestens untersucht. Dagegen sind die wenigen Eisen(III)-phthalocyanine, die in der Literatur beschrieben sind, nur selten ein-

deutig charakterisiert worden.

PcFe läßt sich mit Luftsauerstoff in einer wässrigen Cyanidlösung am Metallzentrum oxidieren unter gleichzeitiger Ausbildung der polymeren Verbindung $[PcFe(CN)]_n$[211,344]. Wie im vorigen Kapitel festgestellt wurde, ist eine Koordination von SCN^- an PcFe(II) nicht möglich. Daher zeigte sich schon sehr bald, daß eine Luftoxidation in Wasser unter gleichzeitiger Komplexierung des SCN^- nicht durchzuführen war. Auch ausgehend von der schon oxidierten Verbindung PcFe(III)Cl (50) erwies sich Wasser als ungeeignetes Lösungsmittel. Dagegen löst sich PcFeCl (50) in Aceton oder Ethanol bei einem Überschuß von KSCN unter Bildung des Monomer $K[PcFe(SCN)_2]$ (51) mit tiefblauer Farbe auf. Diese Umsetzung sollte als Substitutionsreaktion entsprechend folgender Gleichung zu formulieren sein:

$$\underset{\mathbf{50}}{PcFeCl} \xrightleftharpoons{SCN^-} [PcFe(SCN)Cl]^- \rightleftharpoons \underset{\mathbf{51}}{[PcFe(SCN)_2]^-}$$

51 konnte aus dieser Lösung nicht analysenrein erhalten werden, da das Auswaschen des überschüssigen KSCN gleichzeitig unter KSCN-Verlust zu "PcFeSCN" führt. Dagegen sind lösungsmittelhaltige Alkalisalze kristallin erhältlich[356], ebenso sind mit TEA, TBA und PNP als Kation wohldefinierte Monomere erhältlich.

Je nach Aufarbeitung lassen sich aus dem mit überschüssigem KSCN stabilisierten $K[PcFe(SCN)_2]$ (51) unterschiedliche Produkte erhalten. Das Waschen mit Aceton führt zu einem Gemisch aus drei Produkten. Im IR-Spektrum sind neben der Bande von 51 bei 2076 cm^{-1} zwei weitere Absorptionen bei 2033 und 2118 cm^{-1} festzustellen. Ohne die monomere Zwischenstufe zu isolieren, führt

dagegen die Umsetzung von PcFeCl (50) mit einem Aceton/Wasser-Gemisch zu einem Produkt das im IR-Spektrum (Abb. 89) lediglich eine scharfe Bande bei 2118 cm^{-1} aufweist .

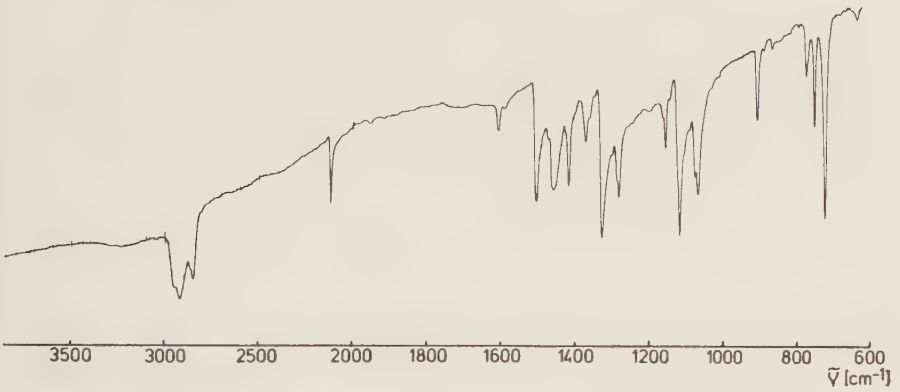


Abb. 89: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcFe(SCN)\cdot H_2O]_n$ (52).

SCN^- ist ein linearer ambidenter Ligand, der an ein Metall entweder über sein N- oder S-Atom gebunden sein kann. Die Lage der drei Normalschwingungen ν(C-N), δ(N-C-S) und ν(C-S) des Isothiocyanats ist vom Koordinationstyp abhängig[357,358]. Im allgemeinen wird die C-S Valenzfrequenz als diagnostische Bande zur strukturellen Spezifizierung benützt (N-Koordination: ~ 800 cm^{-1}; S-Koordination: ~ 700 cm^{-1}). Im Falle von 51 und 52 ist dies schwierig, da im gleichen Bereich Deformationsschwingungen des Phthalocyaninmakrocyclus liegen. Die $\nu_{C\equiv N}$-Valenzfrequenz ist in N-gebundenen Komplexen stets niedriger als in S-gebundenen Komplexen[359]. Bisher sind mit Fe^{3+}-Ionen ausschließlich N-gebundene Isothiocyanato-Komplexe bekannt. Die Schwingung des Monomers 51 liegt in dem für endständiges N-koordiniertes SCN^-

erwarteten Bereich unterhalb 2100 cm^{-1} [360,361]. Die $\nu_{N\equiv C}$-Schwingung bei über S-M verbrückter Thiocyanatverbindungen wird i.a. zwischen 2140 und 2090 cm^{-1} gefunden.

In der TG von 52 ist zwischen 90 und 155°C ein Massenverlust von 2.5% festzustellen, der ziemlich genau mit dem Verlust von einem Molekül Wasser übereinstimmt ($\Delta m_{ber.}$: 2.8%). So muß die Verbindung, auch aufgrund der Elementaranalyse, als $[PcFe(SCN)\cdot H_2O]_n$ (52) formuliert werden. Der weitere Massenverlust liegt nur wenig unterhalb dem theoretisch zu erwartenden Wert für die Abspaltung eines SCN^- ($\Delta m_{ber.}$:9.0%; $\Delta m_{gef.}$:8.6%). 52 zeigt bezüglich der thermischen Stabilität und des spektroskopischen Verhaltens eine deutliche Analogie zu der entsprechenden Co-Verbindung. 52 ist mit nur geringfügiger Verschiebung zu größeren Netzebenenabständen in den drei intensivsten Reflexen des Pulverdiagramms mit denen der Co-Verbindung identisch[362].

3-tägiges Rühren von 51 in Wasser unter Rückfluß führt zu einer Verbindung mit einer intensiven Bande bei 2030 cm^{-1} im IR-Spektrum. Eine strukturelle Charakterisierung dieser Verbindung war bisher noch nicht möglich. Die N≡C-Valenzfrequenz von Porphinkomplexen mit pentakoordinierter Struktur wird jedoch stets bei geringerer Energie als die Valenzfrequenz von unkoordiniertem SCN^- gefunden (TPPFe(NCS): 2000 cm^{-1} [363], OEPFe(NCS): 2042 cm^{-1} [364]).

In $[PcMX]_n$ mit dem anionischen Brückenliganden Cyanid konnte der polymere Aufbau der Verbindungen u.a. durch die Synthese und Charakterisierung von Abbauprodukten der Struktur a (Abb. 90) bewiesen werden. Prinzipiell sind bei Koordination neutraler

Liganden an Metallphthalocyanine, in denen das Zentralmetallatom in der Oxidationsstufe drei auftritt, Verbindungen des Strukturtyps a-c (Abb. 90) möglich. Im TPPFe-System sind Verbindungen des Typs a und b bekannt[365,366]. Die Synthese entsprechender PcFe(III)-Verbindungen wäre neben einer weiteren Charakterisierungsmöglichkeit des Produkts 52 vor allem im Hinblick auf einen Einbau von Eisenmetallatomen unterschiedlicher Oxidationsstufen in ein Polymer $[PcFeL]_n$ von Bedeutung. Die Umsetzung von 52 mit py führt jedoch ebenso wie die Umsetzung von PcFeCl mit

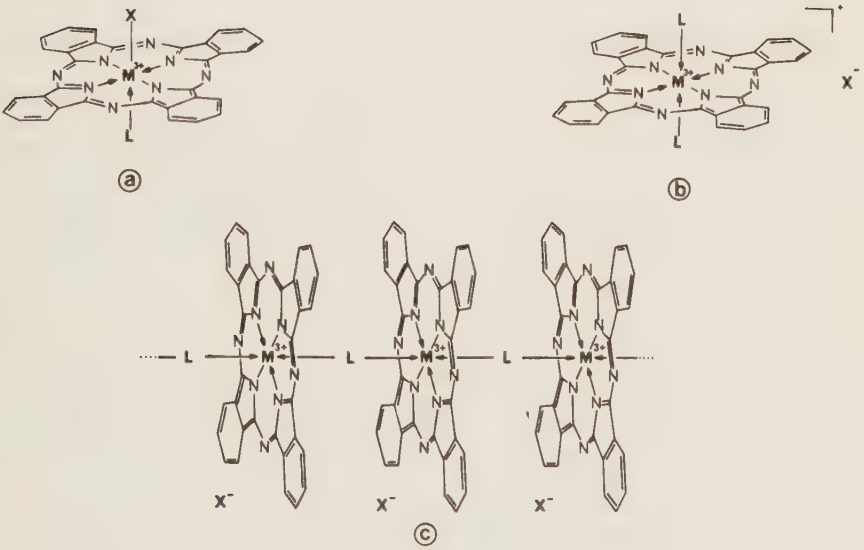


Abb. 90: Mögliche Strukturen bei der Koordination neutraler Moleküle an PcM(III).

py[223] nur zu PcFe(II)$(py)_2$. Durch die Verwendung stärker koordinierender Liganden, wie z.B. Isocyaniden, scheint bei der Umsetzung mit 52 oder PcFeCl eine Isolierung solcher Produkte möglich. Bisher konnten jedoch keine analysenreine Verbindungen, sondern nach Elementaranalyse und Mößbauerspektroskopie nur Gemische aus Verbindungen des Typs a,b und den reduzierten Produkten $PcML_2$ erhalten werden.

5. DOTIERUNGSVERSUCHE

5.1. Vorbemerkungen

Wie bereits in Kapitel 1.4. ausgeführt wurde, führt die Dotierung von $[PcMO]_n$ M = Si, Ge zu hochleitenden Verbindungen. Der Leitfähigkeitsweg wird aufgrund experimenteller[151] wie theoretischer[140] Fakten durch π-π-Wechselwirkungen der Makrocyclen innerhalb einer Kette erklärt, wobei die Größe der Leitfähigkeit als stark vom Interringabstand abhängig betrachtet wird.

Pyrazin als Brückenligand zeigt jedoch in entsprechend dotierten Verbindungen $[PcFe(pyz)I_y]_n$ trotz größerem Interringabstand mit polykristallinem $[PcGeOI_y]_n$ vergleichbare Maximalleitfähigkeiten[367]. Um weiteren Einblick in die elektrischen Transporteigenschaften solcher, mit langen organischen, zweizähnigen Molekülen verbrückter Metallphthalocyanine zu gewinnen, sollte eine systematische chemische und physikochemische Untersuchung des Einflußes von Dotierungsmittel auf derartige Polymere durchgeführt werden.

Hierzu wurden die in Kapitel 4 beschriebenen Polymeren $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30a), $[PcFe(Cl_4dib)]_n$ (31a), $[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$ (32) und $[PcFe(dibph)]_n$ (35), sowie die Polymeren $[PcFe(dib)]_n$ (53), $[Me_8PcFe(dib)]_n$ (54) und $[Cl_{16}PcFe(dib)]_n$ (55)[368] ausgesucht, die alle Eisen(II) als Zentralmetallatom beinhalten. Desgleichen sollten die Polymeren $[PcRu(dcb)]_n$ (39), $[PcRu(dabco)]_n$ (43) und $[PcRu(tz)]_n$ (44), die Ruthenium(II) als Zentralmetallatom beinhalten, untersucht werden.

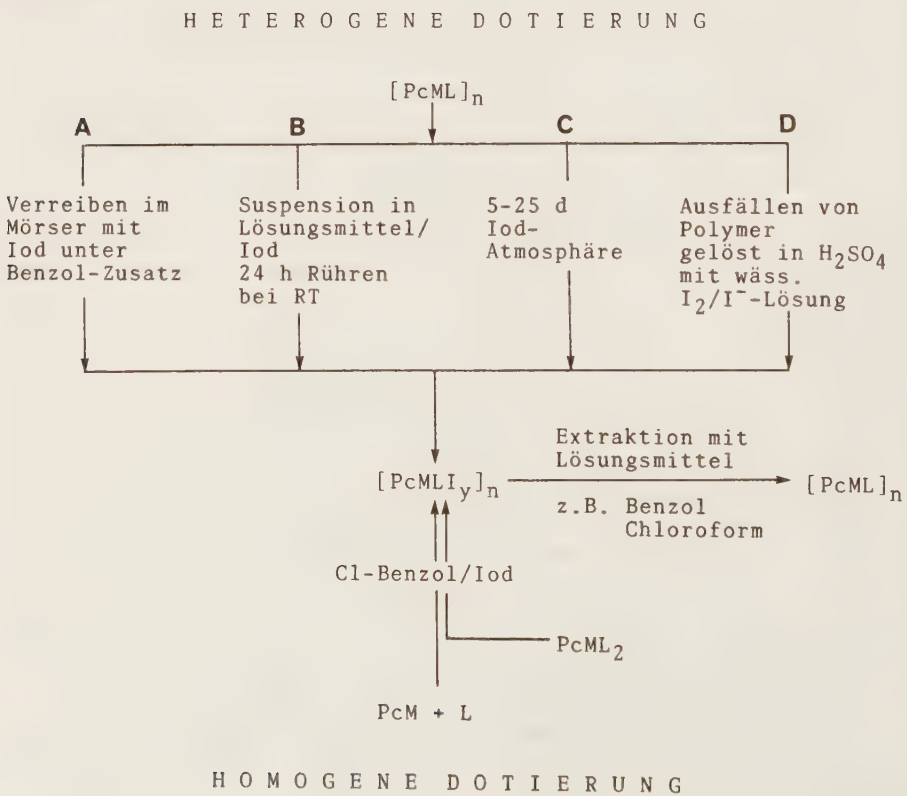
Die Vielzahl an durchgeführten Analysen und Charakterisierungsmethoden werden im folgenden exemplarisch für alle Fe-Polymeren

anhand der Verbindung $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30), für alle Ru-Polymeren anhand der Verbindung $[PcRu(dcb)]_n$ (39) beschrieben.

5.2. Chemische Dotierung

Prinzipiell ist eine Dotierung sowohl oxidativ als auch reduktiv möglich. Die bisher durch Umsetzung mit chemischen Reduktionsmitteln erhaltenen Verbindungen (n-Dotierung), haben sich jedoch als stark luftempfindlich erwiesen[369]. Die p-Dotierung mit Iod

Schema 7:



kann experimentell nach verschiedenen Dotierungsverfahren durchgeführt werden[370]. Da Phthalocyaninverbindungen i.a. schwerlöslich sind, wurden vorwiegend heterogene Reaktionsbedingungen angewendet, bei denen die Umsetzung des Polymers mit dem Halogen entweder an einer fest/gasförmigen oder fest/flüssigen Phasengrenze stattfindet (Siehe Schema 7 und Experimenteller Teil: Kapitel 8.11.).

Alle beschriebenen Dotierungsverfahren liefern bis zu einem bestimmten y_{max} stabile Verbindungen entsprechend der Gleichung:

$$[R_mPcML]_n + n\ y/2\ I_2 \longrightarrow [R_mPcML)I_y]_n$$

R = H	M = Fe		
	L = dib	53	56
	Me_4dib	30a	57
	Cl_4dib	31a	58
	dibph	35a	59
$R_m = Me_8$	dib	54	60
	Cl_4dib	32	61
R = H	M = Ru		
	L = dcb	39	62
	dabco	43	63
	tz	44	64

Für den Grad der Dotierung in der Dotierungsmethode B ist neben der Reaktionsdauer und dem eingesetzten Iod-Überschuß die Art des verwendeten Lösungsmittels von Bedeutung[371].

Für einen gegebenen Dotierungsgrad zeigen Verbindungen, die nach verschiedenen Methoden erhalten wurden, die gleichen physikalischen Eigenschaften. Mit Methode A ist jedoch die beste

Kontrolle des Dotierungsgrads möglich. Bei dieser Methode lagern alle dib-Polymeren unterhalb des maximalen Dotierungsgrads nahezu quantitativ die eingesetzten Iod-Mengen in ihr Kristallgitter ein.

Wird nach dieser Methode $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30a) mit einem zehnfachen Iodüberschuß dotiert, so wird zunächst ein Dotierungsgrad von y = 6,4 erhalten. Diese Probe ist jedoch instabil und verliert schon bei Raumtemperatur langsam Iod. Wird diese Substanz bei 50°C 115 Stunden im Hochvakuum gehalten, so wird solange ein Iodverlust beobachtet, bis ein Dotierungsgrad von y = 3 erhalten wird.

Mit Methode C bzw. D sind auch bei höheren Dotierungsgraden stabile Verbindungen erhältlich.

Periphere Substitution des Makrocyclus hat einen deutlichen Einfluß auf die Dotierbarkeit der Verbindungen. Elektronenschiebende Substituenten erhöhen die Oxidierbarkeit des Makrocyclus, elektronenziehende erniedrigen sie[372]. Eine Ioddotierung des perchlorierten Polymer 55 war daher nicht möglich.

Neben den heterogenen* Methoden A-D kann auch eine "homogene"* Dotierung, simultan zur Polymerisation erfolgen. Im Fall von 30 wird der Makrocyclus PcFe mit dem Brückenliganden Me_4dib in Gegenwart von Iod in Chlorbenzol bei Raumtemperatur zum dotierten Polymer umgesetzt :

$$n\ PcFe + n\ Me_4dib + n\ y/2\ I_2 \xrightarrow[RT]{\text{Chlorbenzol}} [PcFe(Me_4dib)I_y]_n$$

---

* Zur genaueren Definition dieses Begriffs siehe S. 181.

Da die Polymerisation über die entsprechende Monomerverbindung $PcFe(Me_4dib)_2$ (33) verläuft, läßt sich auch 33 analog dieser Methode umsetzen. Diese "homogene" Methode ist wie Methode B stark lösungsmittelabhängig. In Aceton als Lösungsmittel ist keine vollständige Polymerisation zu 57 erreichbar, u.U. erfolgt hauptsächlich eine Dotierung des Metallmakrocyclus bzw. eine Oxidation des Metalls. Für die Dotierung der Polymeren $[PcRu(dabco)]_n$ (43) und $[PcRu(tz)]_n$ (44) ist die homogene Methode wegen der geringen Polymerisationstendenz der Verbindungen nicht geeignet.

Außer über die eingesetzte Stöchiometrie der Verbindungen, läßt sich der Dotierungsgrad zusätzlich elementaranalytisch überprüfen (Siehe Tab. 23 und 24).

TG-Messungen ergeben, daß die dotierten Verbindungen 56-64 bis ca. 100°C stabil sind; oberhalb dieser Temperatur wird das Iod thermisch abgespalten. Für niedrige Dotierungsgrade spaltet das Iod komplett in einer Stufe ab, danach folgt im gleichen Bereich wie beim entsprechenden undotierten Polymer, die Abspaltung des Brückenliganden. Bei höheren Dotierungsgraden ist ein kontinuierlicher Iodverlust zu beobachten, der die Ligandenabspaltung überlagert. Die Massenabspaltung von Ligand und Iod, bzw. deren Summe, bestätigen jeweils die angegebene Stöchiometrie der Verbindungen. Der TG-Rückstand läßt sich jeweils elementaranalytisch und IR-spektroskopisch als R_mPcM charakterisieren.
Die thermische Stabilität der Verbindungen liegt damit im gleichen Bereich, wie die von $[PcFe(pyz)I_y]_n$[211,367], $[PcSiOI_y]_n$ und $[PcAlFI_y]_n$[162,163].

Tab. 23: Elementaranalytische Daten der nach Methode A dotierten Verbindungen.

	y	C [%] berechnet	H	N	Cl	I	C [%] gefunden	H	N	Cl	I
$[PcFe(Me_4dib)I_y]_n$	0.4	65.78	3.51	17.44	-	6.32	65.92	3.77	17.14	-	6.45
	0.5					7.78					7.77
	1.0					14.43					14.62
	1.5					20.19					20.49
	2.0					25.22					24.98
	3.0	46.63	2.49	12.36	-	33.59	46.24	2.50	11.83	-	33.45
$[PcFe(Cl_4dib)I_y]_n$	0.5	53.52	1.80	15.60	15.80	7.07	54.14	1.88	15.23	16.05	7.37
	0.9					12.04					12.02
	1.5					18.58					18.49
	1.7					20.55					20.48
	2.0					23.33					23.61
	2.6	41.27	1.39	12.03	12.18	28.34	40.56	1.40	11.63	12.60	28.47
$[Me_8PcFe(Cl_4dib)I_y]_n$	2.7	44.72	2.50	10.87	11.00	26.58	43.80	2.23	10.65	11.80	26.28
$[PcFe(dibph)I_y]_n$	2.1	53.17	2.33	13.48	-	25.65	51.70	2.59	12.97	-	25.95
	2.8	48.98	2.15	12.42	-	31.50	47.14	1.97	12.12	-	31.45
$[PcRu(dabco)I_y]_n$	3.0	41.25	2.55	12.66	-	34.41	41.73	2.96	12.26	-	34.59
$[PcRu(tz)I_y]_n$	1.3	47.45	2.11	19.53	-	19.17	45.82	1.80	18.93	-	19.04

Tab. 24: Nach Methode B dargestellte dotierte Verbindungen.

[mg]	Iod [mg]	Iodkonz. der $CHCl_3$-Lösung [N]	I_y a)
$[PcFe(dib)]_n$		b)	
209	76	$4.0 \cdot 10^{-2}$	1.4
209	305	$1.6 \cdot 10^{-1}$	3.0
$[Me_8PcFe(dib)]_n$		b)	
162	79	$4.0 \cdot 10^{-2}$	2.7
162	153	$8.0 \cdot 10^{-2}$	3.6
$[PcRu(dcb)]_n$		c)	d)
200	34	$1.8 \cdot 10^{-2}$	0.4
200	103	$5.4 \cdot 10^{-2}$	1.8
200	342	$1.8 \cdot 10^{-1}$	2.4
200	205	$1.1 \cdot 10^{-1}$	2.7

a) Elementaranalyse.

b) Dotierungsmethode B.1. c) Dotierungsmethode B.2.

d) Gleichzeitig mit der Dotierung werden zwischen 0.1 bis 0.5 mol Lösungsmittel eingelagert.

Der Dotierungsprozeß ist reversibel. Durch Extraktion mit Benzol bzw. Chloroform läßt sich das Iod vollständig entfernen. Dabei werden, wie Elementaranalyse, TG-Untersuchungen und IR-Spektren beweisen, die ursprünglichen Polymere zurückerhalten. Die physikalischen Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit) gehen auf ihre ursprünglichen Werte zurück.

Resonanz-Raman-Spektren von allen dotierten Verbindungen mittleren Dotierungsgrads lassen im Bereich um 162 cm^{-1} eine starke Bande erkennen, die mittels Vergleichsdaten der Polyiodideinheit I_5^- zuzuordnen ist[367,373-376]. Zwei typische Spektren sind in Abb. 91 dargestellt. Bis zu einem Dotierungsgrad von y = 3 ist im $[PcFe(Me_4dib)]_n$ und in $[PcRu(dcb)]_n$ weder eine Bande für freies Iod (205 cm^{-1}) noch für I_3^- (115 cm^{-1}) detektierbar.

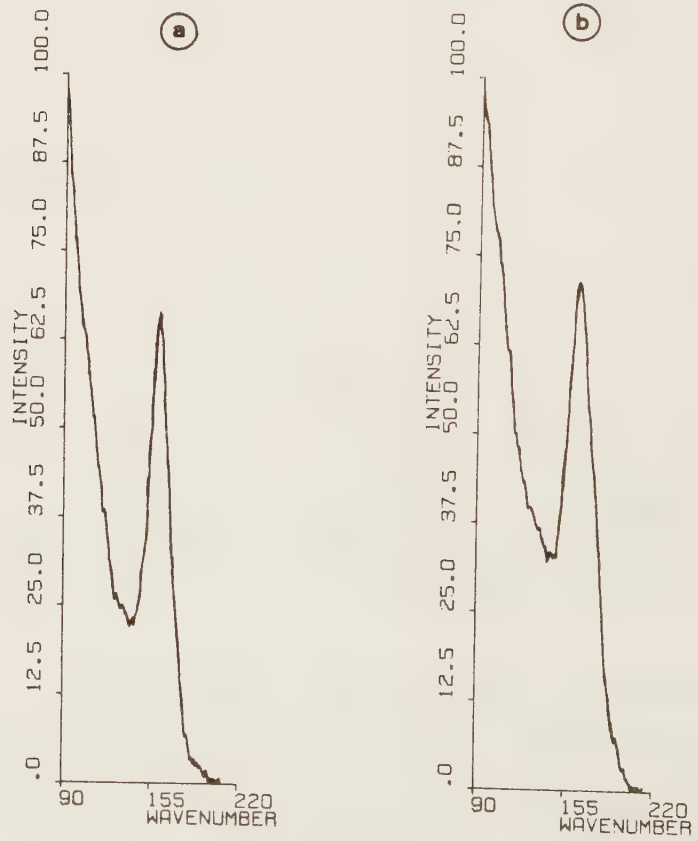


Abb. 91: Resonanz-Raman-Spektren a) $[PcFe(Me_4dibI_y)]_n$ y = 3.0
b) $[PcRu(dcbI_y)]_n$ y = 2.4

Die Dotierung der Polymeren 56-64 durch Iod erfolgt bevorzugt als Oxidationsprozeß am Makrocyclus. Darauf deuten folgende zusätzliche Daten hin.

Die IR-Spektren aller Verbindungen zeigen nach Dotierung eine Bandenverbreiterung. In den Spektren der Polymeren $[PcFe(dib)I_y]_n$ (56) und $[PcRu(dcb)I_y]_n$ (62) (Abb. 92) werden diese von einer starken elektronischen Absorption überlagert, deren Maximum bei 2000-2200 cm^{-1} liegt. In $[PcSiO]_n$-Verbindungen wird diese Erscheinung mit einem beginnenden Halbleiter-Leiter-Übergang erklärt[149a,162,163]. In den IR-Spektren der dotierten Verbindungen $[PcFe(Me_4dib)I_y]_n$ (57), $[PcFe(Cl_4dib)]_n$ (58), $[Me_8PcFe(dib)I_y]_n$ (60) und $[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$ (61) ist diese elektronische Absorption weniger stark ausgeprägt und im IR-Spektrum von 59, 63 und 64 ist sie vollkommen verschwunden.

Über die Verschiebung der N≡C-Valenzschwingung in Abhängigkeit von den elektronischen Verhältnissen im Makrocyclus wurde bereits im Kapitel 4.3.6. berichtet. Elektronenziehende Substituenten im Makrocyclus bewirken dabei den gleichen Effekt wie ein nach Dotierung gebildetes Radikalkation. Die verminderte Elektronendichte im Makrocyclus erhöht dessen π-Akzeptorverhalten. Die hierbei vom Zentralmetallatom abgezogene Elektronendichte schwächt gleichzeitig die Rückbindung Metall ⟶ axialer Ligand und führt dadurch zu einer Erhöhung der $\nu_{N\equiv C}$-Schwingung (Vergl. Tab. 27, S. 186).

In $[PcRu(dcb)I_y]_n$ wird bei höheren Dotierungsgraden die $\nu_{C\equiv N}$ vollkommen von der starken elektronischen Absorption überlagert. Die Beobachtung eines entsprechenden Effekts ist hier als nicht möglich.

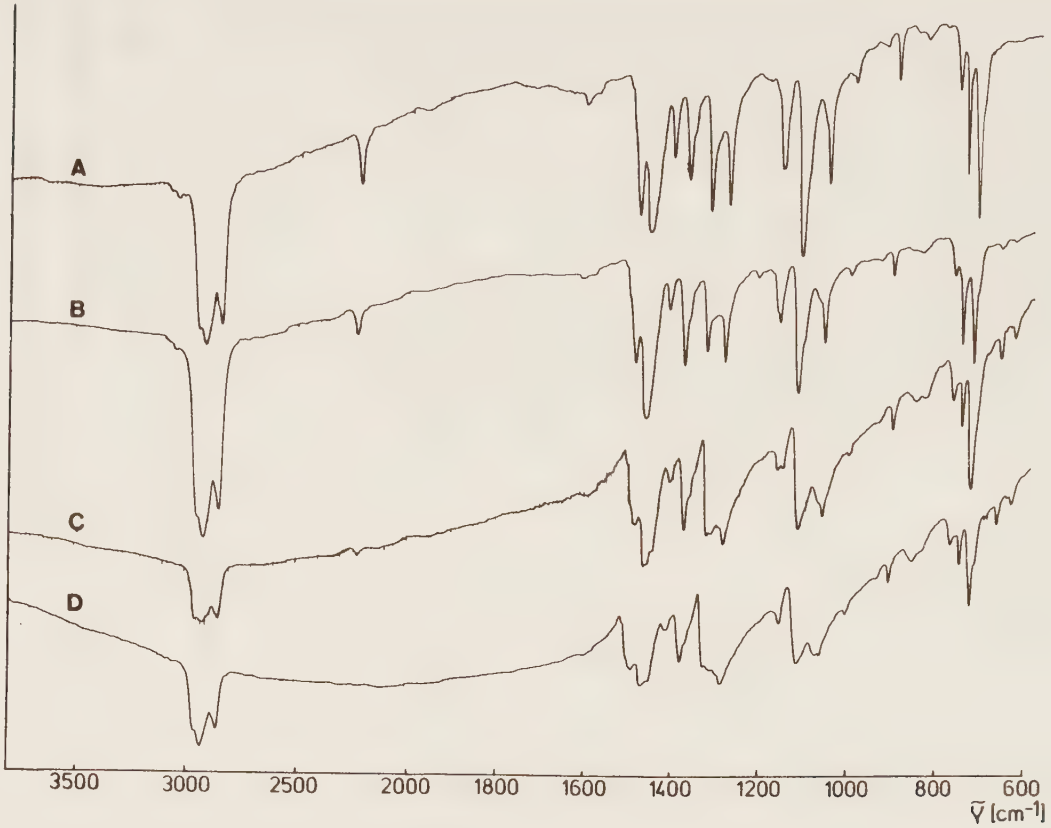


Abb. 92: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcRu(dcb)I_y]_n$ (62)

A) y = 0.0 B) y = 0.4 C) y = 1.8 D) y = 2.7.

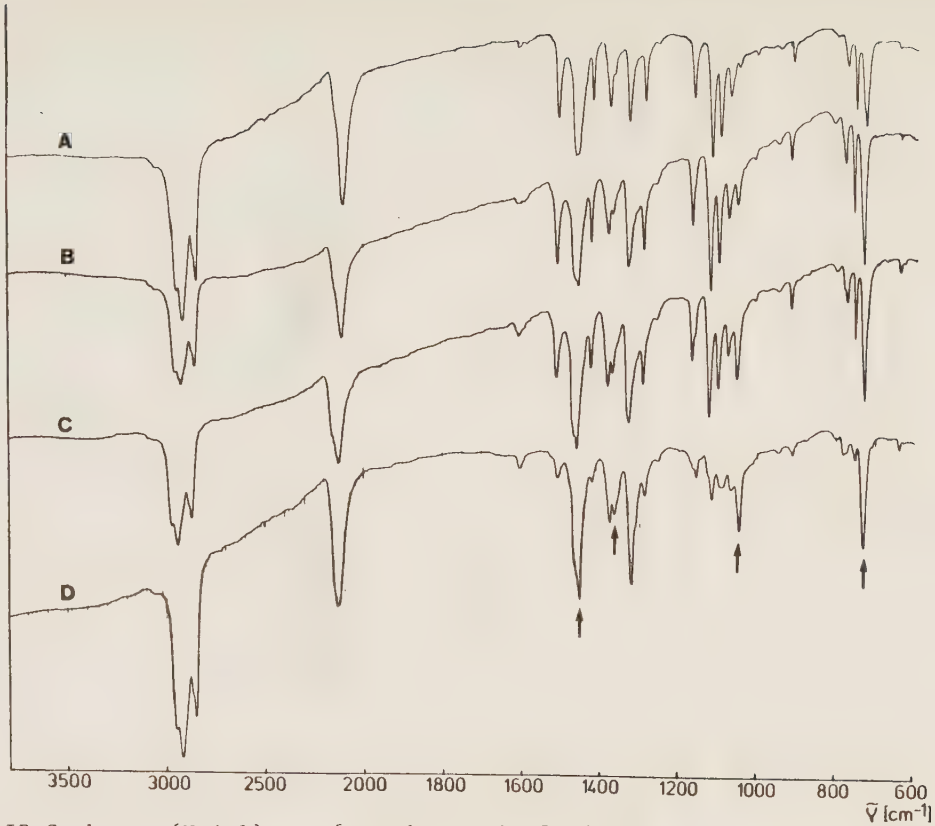


Abb. 93: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcFe(Me_4dib)I_y]_n$ (57)

A) y = 0.0 B) y = 2.0 C) y = 3.0 D) y = 6.4.

Gleichzeitig mit der Dotierung von 30 wird das Auftauchen neuer Banden festgestellt, deren Intensitäten parallel mit der Erhöhung des Dotierungsgrads zunehmen (Abb. 93).
In einer kürzlich erschienen Publikation werden von den Autoren als besonders diagnostisch für den Nachweis von π-Kation-Radikalen das Auftreten von neuen Banden im IR-Spektrum um 1350 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} angesehen. In den Literaturspektren sind jedoch auch bei 1070 cm^{-1} und um 735 cm^{-1} neue zusätzliche Banden zu erkennen[377].

Eine Ioddotierung des Polymeren 30 hat nur einen kleinen Einfluß auf dessen Mößbauer-Hyperfeinparameter. Da aber eine Änderung der Oxidationsstufe des Eisenzentralmetalls nicht unbedingt eine starke Änderung von δ oder ΔE_Q hervorrufen muß[321], waren zur endgültigen Lokalisierung des oxidierten Bereichs verschiedene Messungen nötig (Tab. 25).

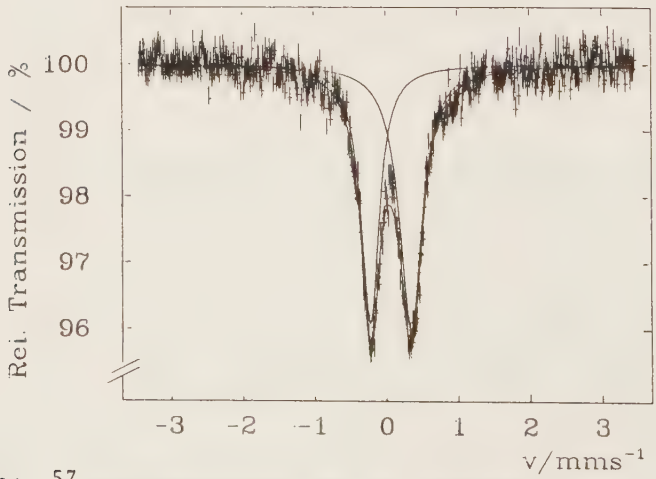


Abb. 94: ^{57}Fe-Mößbauerspektrum von $[PcFe(Me_4dib)I_{3.0}]_n$.
T = 110 K.

Tab. 25: ^{57}Fe-Mößbauerdaten von $[PcFe(Me_4dib)I_y]_n$.

y	T [K]	δ	ΔE_Q
0.0	293	0.14(2)	0.69(7)
0.5	293	0.12(7)	0.69(1)
1.5	293	0.09(8)	0.71(4)
3.0	293	0.10(9)	0.61(9)
3.0	110	0.17(6)	0.57(0)

Das undotierte Polymer $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30) ist ein diamagnetischer low-spin-Komplex. Durch Dotierung erhöht sich das magnetische Moment nur geringfügig, so daß ein Übergang zu einer high-spin Verbindung eindeutig ausgeschlossen werden kann. Ein Fe(III)-spin-Komplex müßte aber eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung zeigen. Mößbauer-Spektren bei 110°K bzw. 77°K zeigen jedoch nur eine extrem schwache Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von der Temperatur (Abb. 94). Dies bedeutet, daß kein Valenzbeitrag zum EFG-Tensor vorliegt. So kann es sich nur um einen Fe(II)-low-spin-Komplex handeln, in dem nur Gitterbeiträge zum EFG auftreten. Die Größe der Quadrupolaufspaltung ist dann nur durch die Ligandenanordnung bestimmt und temperaturunabhängig. Die leichte Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung verläuft in der erwarteten Richtung (Abnahme mit steigender Temperatur) und dürfte auf einen second order doppler shift zurückzuführen sein. Das Dublett zeigt eine gewisse Linienverbreiterung, die außerhalb des Bereichs liegt, der aufgrund von Dickeneffekten (höchstens 0.002-0.003 mm/s) zu erwarten

wäre. Das läßt sich mit dem Vorhandensein mehrerer Gitterplätze des Eisens mit etwas unterschiedlichen Hyperfeinparametern erklären. Bei einem Dotierungsgrad von y = 3.0 wäre bei I_5^- als Gegenion tatsächlich nur jeweils drei von fünf Phthalocyaninmakrocyclen oxidiert.

Diese Resultate zeigen eindeutig, daß die Polymerstruktur auch nach Ioddotierung erhalten bleibt. Die Oxidation verläuft an Orbitalen die vorwiegend nichtmetallischen Charakter besitzen. Entsprechende Ergebnisse wurden auch für $[PcFe(pyz)I_y]_n$ gefunden[367]. Dagegen wurden von ALVAREZ[320] nach heterogener Dotierung von $[PcFe(pyz)]_n$ und $[PcFe(bpy)]_n$ in Chlorbenzol im Mößbauerspektrum zwei Dubletts gefunden, welche mit einer Metalloxidation erklärt werden. Die Art der Dotierung und die Existenz von I^- als Gegenion deutet dagegen bei den auf diese Weise erhaltenen Verbindungen eher auf eine Zerstörung der Polymerstruktur hin.

Dotierungsversuche wurden auch mit anderen Dotierungsmitteln als Iod durchgeführt. Die Brom-Dotierung nach den üblichen Methoden in der Gasphase und in Lösung mit einem großen Halogenüberschuß, führt jeweils zu stark dotierten Produkten. In den IR-Spektren dieser Produkte ist eine extrem starke Verschiebung der $\nu_{N\equiv C}$ auf bis zu 2158 cm^{-1} zu beobachten. Der Rest des Spektrums zeigt eine nahezu quantitative Bildung eines Radikalkation-Polymers an. Auch die Umsetzung mit der oxidierenden Säure HNO_3 führt laut IR-Spektren zu einer Bildung des entsprechenden Radikalkations.

5.3. Elektrochemische Dotierung

Elektrochemische Untersuchungen an Metallphthalocyanin-Derivaten sind z.B. im Hinblick auf ihren Einsatz bei photokatalytischen oder elektrokatalytischen Prozessen und zum besseren Verständnis der Elektronentransfer-Reaktionen in biologischen Systemen von besonderem Interesse[378].

Derartige Untersuchungen sind für Verbindungen, die in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln löslich sind, relativ problemlos. Substanzen, die jedoch nur mit koordinierenden Lösungsmitteln in Lösung zu bringen sind, zeigen verständlicherweise eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der erhaltenen Daten[372,379,380]. Bei Polymeren des Typs $[PcML]_n$, bei denen eine Lösung in koordinierenden Solvenzien eine Zerstörung der Struktur zur Folge hat, stoßen daher elektrochemische Untersuchungen auf apparative Probleme[381,382].

Eine präparative elektrochemische Dotierung von Polymeren des oben erwähnten Typs verspricht jedoch gegenüber der chemischen Dotierung einige Vorteile. Neben der exakten Kontrollmöglichkeit des Dotierungsprozesses ist für solche Verbindungen $[PcMLA_y]_n$ (A = Akzeptormolekül) eine gegenüber den ioddotierten Verbindungen wesentlich höhere thermische Stabilität zu erwarten. Entsprechende Dotierungsversuche wurden an dem Polymer $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30) durchgeführt. Dabei wurden Pulverpresslinge der Verbindung über einen Platindraht kontaktiert und als Anode in einer elektrochemischen Meßzelle[383] geschaltet. Die Ergebnisse beweisen die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Methode. Nach der Dotierung ist wie bei chemisch dotierten Verbindungen ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit festzustellen. Nur

durch weitere systematische Untersuchungen in dieser Richtung kann ein detaillierter Einblick in das Redoxverhalten solcher Polymerer gewonnen werden. Durch Variation des Leitsalzes kann Auskunft über den Einfluß des Gegenions (Akzeptormolekül) am Leitungsprozess gewonnen werden. Die Optimierung aller Faktoren kann entscheidende Informationen bezüglich der Möglichkeiten zur Elektrokristallisation solcher Verbindungen mit stapelförmiger Struktur liefern[384-386].

6. GLEICHSTROMDUNKELLEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

6.1. Vorbemerkungen

Den in Kapitel 1.5. entwickelten Modellvorstellungen zufolge sollten eindimensional über konjugationsfähige Brückenliganden polymerisierte $[PcML]_n$-Komplexe höhere Leitfähigkeiten aufweisen als die entsprechenden bisaxial koordinierten Monomere $PcML_2$.

Bei den in dieser Arbeit publizierten Leitfähigkeitswerten handelt es sich ausnahmslos um Messungen an Proben, die im allgemeinen in Form feinkristalliner bis amorpher Pulver erhalten werden. Geringe im Kristallgitter eingebaute Verunreinigungen, unterschiedliche Korngrößen, Korngrenzenwiderstände, statistische Orientierung der Mikrokristalle in Verbindung mit anisotropischer Leitung[387], sowie möglicherweise an der großen Oberfläche der Pulver adsorbierte Gase führen daher zu Störungen im Gitterbau (extrinsische Effekte), die das Leitungsvermögen eines Festkörpers stark beeinflussen (Vergl. Kapitel 1.2.). Pulvermeßwerte resultieren daher aus einer Summe von Defekten, so daß insbesondere beim direkten Vergleich verschiedener Systeme eine Gewichtung einzelner, den Meßwert beeinflussender Faktoren problematisch wird. Diese Schwierigkeiten sind besonders bei organischen Festkörpern (Molekülverbindungen) gegeben, die mit wenigen Ausnahmen aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften weniger gut gereinigt werden können. Es sei daher betont, daß die im folgenden beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen eher orientierenden Charakter besitzen.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß das Ausmaß der extrinsischen Einflüße den Darstellungs- und Meßbedingungen zufolge für

monomere wie polymere Systeme gleich abzuschätzen ist, ist eine vergleichende Wertung einzelner Meßdaten zumindest dann sinnvoll, wenn die beobachteten Unterschiede signifikant außerhalb der präparativ bzw. apparativ bedingten Fehlergrenzen liegen (s.u.).

6.2. Meßmethodik

Die Messung der elektrischen Raumtemperatur-Gleichstromdunkelleitfähigkeit mikrokristalliner bzw. amorpher Substanzen erfolgt üblicherweise an aus feinpulvrigem Material hergestellten tabletten- oder stäbchenförmigen Preßkörpern. Ab ca. $3 \cdot 10^7$ Pa (0.3 kbar) ist an diesen Formkörpern im allgemeinen keine Abhängigkeit der elektrischen Werte vom Preßdruck mehr festzustellen[113]. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird an solchen Formkörpern i.a. nach externer Kontaktierung in drucklosem Zustand vorgenommen[151], prinzipiell kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Druckentlastung innerhalb des Preßlings mikroskopische Defekte entstehen (z.b. durch Haarrisse) die, einen höheren Gesamtwiderstand der Probe vortäuschen. Um sicherzustellen, daß das Meßergebnis nicht durch derartige Störungen verfälscht wird, erfolgt die Leitfähigkeitsmessung zweckmäßigerweise unter dem definierten, konstanten Druck von 10^8 Pa (1 kbar), bei dem das gepreßte Pulver nahezu die Dichte des entsprechenden einkristallinen Materials erreicht[388].

Proben mit vergleichsweise geringer Leitfähigkeit ($\sigma_{RT} \leqq 10^{-6}$ S·cm^{-1}) werden in einer Zweikontakt-Meßzelle vermessen, bei der die beiden Preßstempel gleichzeitig als Elektrode fungieren[389]. Eine neu entwickelte Zelle mit hartvergoldeten Edelstahlstempeln (Ø 7 mm) gestattet bei geringem Substanzbedarf

(40 - 80 mg) die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit an 0.7 - 1.5 mm dicken, tablettenförmigen Preßlingen nach der Beziehung:

$$\sigma_{RT} = \frac{d \cdot I}{F \cdot U} \quad [S \cdot cm^{-1}]$$

F...Fläche des Preßlings [cm^2]
d...Dicke des Preßlings [cm]
U...angelegte Spannung [V]
I...gemessene Stromstärke [A]

Mit der Zweikontakt-Meßtechnik werden neben dem eigentlichen Widerstand der zu vermessenden Probe alle Arten von Kontaktwiderständen (Widerstand zwischen den Ketten, Korngrenzenwiderstände, Übergangswiderstände zwischen Elektrode und Preßling) erfaßt. Diese Methode ist also nur dann anwendbar wenn die Elektroden-Kontaktwiderstände deutlich geringer sind als der Probenwiderstand.

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit besser leitender Proben ($\sigma_{RT} \geq 10^{-7}$ $S \cdot cm^{-1}$) ist daher das klassische Vierkontakt-Meßprinzip[390-392] vorzuziehen. Da die Spannungsmessung hierbei stromlos erfolgt, spielen Elektrodenkontaktwiderstände keine Rolle. Nicht eliminiert werden jedoch Kontaktspannungen und Thermospannungen.
Eine entsprechende Meßzelle, die wie bei der Zweipunkt-Methode die Messung unter Druck ermöglicht, wurde im eigenen Arbeitskreis entwickelt[223,224]. Es wurde die Meßmethodik nach VAN DER PAUW[392] gewählt, bei der vier Kontakte in quadratischer Anordnung auf der Oberfläche des Pulverpreßlings angebracht werden (Abb. 95). Über die zwei benachbarten Elektrodenkontakte wird ein konstanter Strom eingespeist; an den beiden weiteren Kontakten wird der Spannungsabfall am stromdurchflossenen

Preßling abgegriffen.

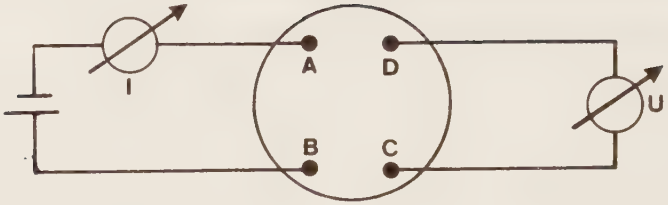


Abb. 95: Schaltskizze zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach VAN DER PAUW. A,B,C,D..Goldelektroden (die vier Kontakte können über einen Meßstellenumschalter cyclisch vertauscht werden).

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt nach der Beziehung:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{I_{AB}}{d \cdot U_{CD}} \quad [S \cdot cm^{-1}]$$

d.....Dicke des Preßlings [cm]

I_{AB}....Kontaktstrom durch die Elektroden A und B

U_{CD}....Spannungsabfall zwischen den Elektroden C und D

$\ln 2/\pi$..Korrekturfaktor der die Meßgeometrie berücksichtigt

Die an verschiedenen Tabletten variabler Dicke aus demselben Reaktionsansatz ermittelten Meßwerte streuen maximal um den Faktor 1.5 - 2; werden Proben aus unterschiedlichen Ansätzen vermessen, liegt die Reproduzierbarkeit zumindest innerhalb einer Größenordnung. Demgegenüber wird das Meßergebnis durch apparative

Fehler (die durch wiederholte Messungen an derselben Tablette ermittelten Abweichungen betragen höchstens 10 %) sowie Fehler bei der Dickenbestimmung des Preßlings (ca. ± 0.005 mm) nur unwesentlich beeinflußt. Im Meßbereich um 10^{-6}-10^{-7} $S \cdot cm^{-1}$ werden mit der Zweikontakt- und der Vierkontakt-Meßtechnik übereinstimmende Ergebnisse erzielt. Sowohl die Zwei- wie die Vierpunkt-Raumtemperaturmessungen erfolgen an Luft. Bei allen Proben wird deren OHMsches Verhalten überprüft. Entsprechende Strom-Spannungskurven zeigen stets einen linearen Verlauf.

Unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite der Meßwerte sind die Leitfähigkeiten einzelner Materialien somit erst dann als unterschiedlich einzustufen, wenn sie bei gleichen Meßbedingungen um mindestens eine Größenordnung differieren.

Für temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen wurde gleichfalls eine neue Meßzelle entwickelt[224]. Sie basiert ebenfalls auf der VAN DER PAUW-Vierkontakt-Meßmethodik und erlaubt die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit polykristalliner Proben unter konstantem Druck und in inerter Atmosphäre im Temperaturbereich zwischen 80 K und 350 K. Eine neu entwickelte, rechnerunterstützte Regeleinheit erlaubt in Zukunft den Einsatz der Meßapparatur im Routineeinsatz[393].

6.3. Meßergebnisse der undotierten Verbindungen und Diskussion

In Tabelle 26 sind die Raumtemperaturleitfähigkeiten der in dieser Arbeit hergestellten undotierten Verbindungen zusammengestellt.

Tab. 26: Spezifische Gleichstromdunkelleitfähigkeit monomerer und polymerer Phthalocyaninatometallkomplexe.

	Verbindung	σ_{RT} [S·cm]$^{-1}$	
(10)	β-PcFe	$4 \cdot 10^{-11}$	a)
(11)	PcRu	$2 \cdot 10^{-5}$	c)
(26a)	$PcFe(Me_2phNC)_2$	$1 \cdot 10^{-11}$	a)
(26b)	$PcRu(Me_2phNC)_2$	$1 \cdot 10^{-11}$	a)
(37)	$PcRu(phCN)_2$	$2 \cdot 10^{-7}$	a)
(38)	$PcRu(dcb)_2$	$2 \cdot 10^{-6}$	b)
(41)	$PcRu(dabco)_2$	$< 1 \cdot 10^{-11}$	a)
(42)	$PcRu(tz)_2$	$< 1 \cdot 10^{-11}$	a)
(45)	$PcFe(dt)_2$	$1 \cdot 10^{-10}$	a)
(30a)	$[PcFe(Me_4dib)]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$	a,c)
(30b)	$[PcRu(Me_4dib)]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$	a,c)
(31a)	$[PcFe(Cl_4dib)]_n$	$4 \cdot 10^{-6}$	a,c)
(31b)	$[PcRu(Cl_4dib)]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$	a,c)
(32)	$[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$	$5 \cdot 10^{-6}$	a,c)
(35a)	$[PcFe(dibph)]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$	c)
(35b)	$[PcRu(dibph)]_n$	$1 \cdot 10^{-7}$	c)
(39)	$[PcRu(dcb)]_n$	$2 \cdot 10^{-6}$	b)
(43)	$[PcRu(dabco)]_n$	$1 \cdot 10^{-9}$	a)
(44)	$[PcRu(tz)]_n$	$1 \cdot 10^{-2}$	a)
	$[PcFe(en)]_n$	$1 \cdot 10^{-6}$	c)
(47)	$[PcRu(en)]_n$	$3 \cdot 10^{-6}$	a)
(52)	$[PcFe(SCN)]_n$	$9 \cdot 10^{-5}$	c)

a) 2-Kontakt-Methode $1 \cdot 10^8$ Pa. b) 2-Kontakt-Methode $< 7 \cdot 10^6$ Pa
c) 4-Kontakt-Methode $1 \cdot 10^8$

Der für β-PcFe gemessene Wert entspricht den Literaturangaben[223] und liegt nur wenig unter dem an Einkristallen vermessenen Wert ($\sigma_{RT} = 2.5 \cdot 10^{-10}$ S·cm^{-1})[394].

Die Ursache der wesentlich höheren Raumtemperaturleitfähigkeit von PcRu im Vergleich zu β-PcFe konnte noch nicht geklärt werden. Die Umsetzung zu axial koordinierten Verbindungen führt jedoch in den entsprechenden Eisen- und Rutheniumverbindungen zu einer Nivellierung der Leitfähigkeitsdaten. Für jeweils den gleichen Brückenliganden wurden für die Eisen- und die jeweils analogen Phthalocyaninatorutheniumverbindungen im Rahmen der Fehlerbreite die gleichen Raumtemperaturleitfähigkeiten gefunden. Ein früherer, für einige Brückenliganden festgestellter geringfügiger Abfall der Leitfähigkeit beim Übergang vom Eisen- zum Ruthenium-System[223,224] ist eventuell auf unterschiedliche Meßbedingungen zurückzuführen[393].

Nach der thermischen Abspaltung der Liganden z.B. aus 30a,b werden für PcFe und PcRu wieder die ursprünglichen Leitfähigkeitswerte gemessen:

$$\text{PcRu} \underset{\Delta}{\overset{L}{\rightleftharpoons}} [\text{PcML}]_n \underset{\Delta}{\overset{L}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-PcFe}$$

10^{-5} S·cm^{-1} L = Me_4dib 10^{-7} S·cm^{-1} 10^{-11} S·cm^{-1}

L = tz 10^{-2} S·cm^{-1}

Dies läßt vermuten, daß der Leitfähigkeitswert des PcRu weniger von extrinsischen Effekten verursacht wird, sondern eher besonderen strukturellen Verhältnissen im PcRu zuzuschreiben ist.

Die Leitfähigkeiten der Polymeren $[PcM(X_4dib)]_n$ (X = Me: 30a,b; X = Cl: 31a,b) liegen sowohl in 30a,b, in denen der Brückenligand mit schiebenden, wie auch in den Verbindungen 31a und 31b, in

denen der Brückenligand dib mit ziehenden Gruppen substituiert ist, tiefer als in den Polymeren mit unsubstituiertem dib-Brückenligand[223,224]. Zwar wurde, wie theoretische Berechnungen[142] entsprechender Systheme erwarten ließen, für $[PcFe(Cl_4dib)]_n$ (31) eine etwas bessere Leitfähigkeit gefunden als für 30, jedoch ist der Effekt nicht signifikant, um eine Korrelationsaussage bezüglich einer Leitfähigkeitsänderung bei elektronischer Veränderung des Brückenliganden durch Substitution zu treffen. Eventuell spielen in 31 - 32 durch die sterisch anspruchsvolleren Liganden für die Ausbildung einer günstigen Bandstruktur Faktoren wie z.B. Verdrillung der Pc-Einheiten innerhalb einer Kette[142] eine größere Rolle, als in den Polymeren mit unsubstituiertem dib als Brückenligand.

Die Verlängerung des Brückenliganden dib um eine Benzoleinheit führt ebenfalls nur zu einem geringen Abfall der Leitfähigkeit[223,224], der möglicherweise weniger auf den vergrößerten Abstand, als vielmehr auf die ungünstigeren Elektronentransfereigenschaften biphenylartiger Brückenliganden zurückzuführen ist.

Das Polymer $[PcRu(dabco)]_n$ (43), dessen Brückenligand dabco kein π-Elektronensystem besitzt, zeigt die gleichen Leitfähigkeiten wie das Eisen-Analoge. Gegenüber dem Monomer 41 ist kaum eine Erhöhung der Leitfähigkeit festzustellen. Dagegen liegt im Polymer 47, das Ethylendiamin als Brückenliganden besitzt, die σ_{RT} im gleichen Bereich wie z.B. $[PcFe(pyz)]_n$.
Hervorstechend ist die über 10^9-fache Leitfähigkeitserhöhung bei der Polymerisation des mit Tetrazin hexakoordinierten Phthalocyaninatorutheniums. Obwohl es sich bei $[PcRu(tz)]_n$ (44) vermutlich nur um Oligomere bzw. Polymere niedrigen Polymerisations-

grades, handelt, reicht deren Leitfähigkeit an die für $[PcFetz]_n$ beschriebenen Werte heran[223,344,395].

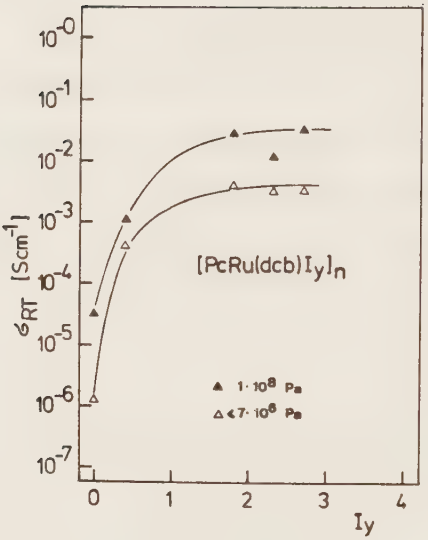
Für PcFe-Polymere mit pyz und dib als Brückenligand wurde eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Art der peripheren Substitution am Makrocyclus gefunden[223]. Dies konnte nicht bestätigt werden. $[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$ (32) zeigt die gleichen Leitfähigkeiten wie $[PcFe(Cl_4dib)]_n$ (31a).

6.4. Meßergebnisse der dotierten Verbindungen und Diskussion

Eine Iod-Dotierung der Polymeren 30a, 31a, 32, 35a, 39, 43, 53 und 54 bewirkt in Abhängigkeit vom Dotierungsgehalt einen Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen im Vergleich zu den entsprechenden nichtdotierten Polymeren (Siehe Abb. 96 und Tab. 27). Die Dotierung von $[PcRu(tz)]_n$ (44) führt zu keinem signifikanten Anstieg der Leitfähigkeit.

Bei dieser Umsetzung mit Iod, die chemisch als Oxidationsprozeß aufzufassen ist handelt es sich um eine p-Dotierung d.h. der Ladungstransport findet hauptsächlich über positive "Löcher" statt. Dies konnte über qualitative Thermokraftmessungen nachgewiesen werden.

Die nach verschiedenen Dotierungsmethoden hergestellten Verbindungen mit gleichem Dotierungsgrad weisen in ihren Leitfähigkeitswerten keine signifikanten Unterschiede auf, so daß unabhängig von der Methode alle dotierten Verbindungen als makroskopisch homogen zu betrachten sind. Homogen soll in diesem Fall bedeuten, daß die über ein makroskopisches Volumen gemittelte



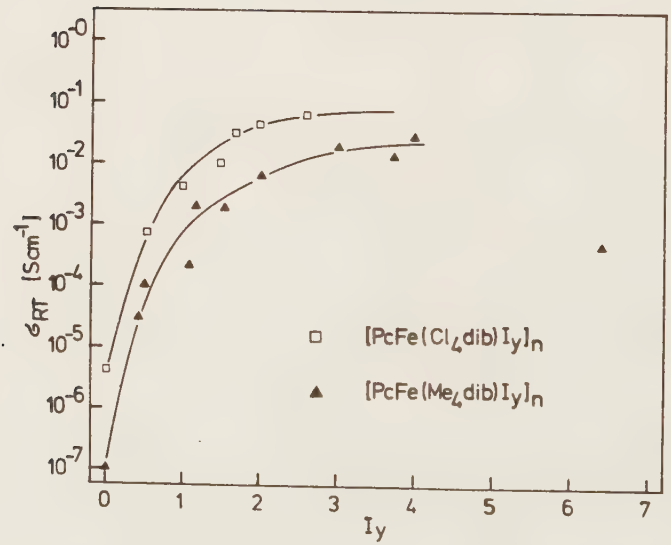


Abb. 96: Elektrische Leitfähigkeit polykristalliner Proben als Funktion des Ioddotierungsgrades y. Die durchgezogenen Linien dienen lediglich zur Führung und haben keine physikalische Relevanz.

Dichte nicht von dem Bereich der Probe abhängt über den gemittelt wird. In mikroskopischen Bereichen könnten dagegen durchaus noch statistische Fluktuationen der Dotierkonzentration bestehen.

So ist der Kurvenverlauf qualitativ durchaus über eine Perkolations-Theorie[73,396] erklärbar. Systematische Röntgenpulveraufnahmen, die wie in $[PcMOD_y]_n$ (M = Si, Ge; D = Dotierungsmittel), das Vorliegen von zwei Phasen während der Dotierung beweisen, liegen für die dotierten Verbindungen 57-64 bisher noch nicht vor, allerdings deuten IR-spektroskopische Daten auf einen solchen Fall hin. In den dotierten Polymeren mit einem Isocyanid-Brückenligand ist gleichzeitig mit der Verschiebung der $\nu_{N\equiv C}$-Valenzschwingung eine Aufspaltung dieser Bande erkennbar. Dies weist auf einen unterschiedlichen Grad der Anoxidation der Makrocyclen innerhalb der einzelnen Ketten hin. Bei dem Polymer $[Me_8PcFe(dib)I_y]_n$ (60) ist dieser Effekt besonders stark ausgeprägt (Vergl. Tab. 27).

Der Kurvenverlauf in Abb. 96 ist jedoch auch über die klassische Halbleiterphysik erklärbar[44,101]. Danach ist im Bereich geringer bis mittlerer Dotierungskonzentration die Zunahme der Leitfähigkeit auf die kontinuierliche Erhöhung der Majoritäts-Ladungsträgerkonzentration n_p bzw. n_n zurückzuführen[370]. Die Beweglichkeit ist in diesem Bereich nahezu konstant[101].

Für diese Interpretation spricht die Beobachtung, daß bei Dotierungskonzentrationen, die über den Bereich stabiler Verbindungen hinausgehen, wieder eine Abnahme der Leitfähigkeit festzustellen ist. Gleiche Beobachtungen wurden auch für $[PcSiO]_n$ gemacht[384b]. Überschüssige Akzeptormoleküle die dem Phthalocyaninsystem keine Elektronen mehr entziehen können, treten als Haftstellen für Defektelektronen auf[397] und führen zu einer

Erniedrigung der Beweglichkeit und damit der Leitfähigkeit. Allerdings ist dieser Abknick der $\sigma = f(y)$-Kurve schon vor dem Erreichen der formal erforderlichen Konzentration an Akzeptormolekülen festzustellen.

Betrachtungen über die Art des Einbaus der Polyiodideinheiten in das Kristallgitter (in Kanäle parallel zu Ketten) führen MARKS zu der Ansicht, daß prinzipiell aus Packungsgründen in $[PcMO]_n$ nur eine maximale Dotierung möglich ist (für $[PcSiOI_y]_n$ z.B. $y = 1.02$). Andere Dotierungsuntersuchungen ergeben jedoch für $[PcSiOI_y]_n$ Dotierungsgrade über $y = 2$[384b]. Gleichzeitig ist auch hier eine Abnahme der Leitfähigkeit zu beobachten.

Dotierte Polymere des Typs $[PcML]_n$ können daher ebenso wie die $[PcMO]_n$-Polymeren als CT-Komplexe aufgefaßt werden und gehorchen den gleichen Strukturprinzipien (vergl. Kapitel 1.3.). Danach ist eine maximale (metallische) Leitfähigkeit bei einem Dotierungsgrad von formal 1/2 e pro Makrocyclus zu erwarten. Findet dagegen ein vollständiger Ladungsaustausch statt (d.h. ein Elektron pro Makrocyclus wird entzogen) so ist allenfalls Halbleiterverhalten zu erwarten.

Wird mit stärkeren Oxidationsmitteln (Br_2, HNO_3) aus 30 ein Polymer mit nahezu reinem Radikalkationencharakter erzeugt, so sinkt die Leitfähigkeit auf die Werte des undotierten Polymers ab.

Alle Verbindungen zeigen im Sättigungsbereich der $\sigma = f(y)$-Kurve etwa einheitlich Leitfähigkeiten um $\sigma_{RT} = 2 - 6 \cdot 10^{-2}$ $S \cdot cm^{-1}$. Signifikante Substituenteneinflüsse im Makrocyclus oder im Brückenligand auf die maximal erreichten Leitfähigkeiten werden nicht beobachtet.

Neben der Bestimmung des Absolutwerts der elektrischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ist dessen Temperaturabhängigkeit von besonderem Interesse. Dabei ist bei Materialien mit Halbleitercharakteristik die Ermittlung der für die Erzeugung der Ladungsträger notwendigen Aktivierungsenergie E_A von besonderem Interesse. An Hand des Bandmodells[38] kann die Temperaturabhängigkeit von E_A mit der Beziehung

$$(I)\quad \sigma_T = \sigma_o \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

σ_o..extrapolierte Leitfähigkeit für $T \to \infty$
k...Boltzmann-Konstante
T...absolute Temperatur [K]

beschrieben werden. In der graphischen Darstellung $\lg\sigma/T^{-1}$ liefert die temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung im Idealfall des intrinsischen Halbleiters eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie E_a zu entnehmen ist.

Es ist zu beachten, daß extrinsische Effekte ganz allgemein nicht nur auf den Absolutwert der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, sondern auch auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einen erheblichen Einfluß ausüben (Vergl. auch Abb. 2, Seite 5). Die unterschiedlichen Ursachen dieser (extrinsischen) Störungen (gezielte, zufällige Dotierung; Kontaktwiderstände u.a.) die einen thermisch aktivierten Leitungsprozess bewirken, beeinflussen in der $\sigma = f(T)$-Charakteristik in Abb. 2 auf Seite 5 den Übergang von extrinsischer zur intrinsischen Leitung. Die Lage dieses Übergangs wird jeweils von der Störung bestimmt, die mit der größten Aktivierungsbarriere verbunden ist.

Tab. 27: Elektrische Raumtemperaturleitfähigkeiten σ_{RT}, Aktivierungsenergien E_a und N≡C-Valenzschwingungen der Verbindungen 57-59, 61, 63[c] und 56, 60, 62[d].

Verbindung	I_y	σ_{RT}[a] [S·cm^{-1}]	E_a[b] [eV]	$\nu_{N\equiv C}$ [cm^{-1}]
$PcFeI_y$	1.4	$1\cdot10^{-4}$	-	-
$[PcFe(dib)I_y]_n$	0.0[k]	$2\cdot10^{-5}$	0.25	2102
(56)	1.4	$7\cdot10^{-3}$	0.14	2110
	3.0	$3\cdot10^{-2}$	0.10	2124
$[Me_8PcFe(dib)I_y]_n$	0.0[k]	$4\cdot10^{-4}$	0.22	2098
(60)	2.7	$1\cdot10^{-2}$	0.12	2098 2122sh
	3.6	$3\cdot10^{-2}$	0.11	2098 2126sh
$[PcFe(Me_4dib)I_y]_n$	0.0	$1\cdot10^{-7}$	0.60	2092
(57)	0.4	$3\cdot10^{-5}$	-	2095
	0.5	$1\cdot10^{-4}$	0.28	2095
	1.0	$2\cdot10^{-4}$	-	2106
	1.1[g]	$1\cdot10^{-3}$	-	2107
	1.5	$1\cdot10^{-3}$	0.17	2110
	2.0	$6\cdot10^{-3}$	-	2111
	3.0	$2\cdot10^{-2}$	0.14	2112
	3.7[f]	$1\cdot10^{-2}$	-	-
	4.0[e]	$3\cdot10^{-2}$	-	-
	6.4[h]	$5\cdot10^{-4}$	-	2130
$[PcFe(Cl_4dib)I_y]_n$	0.0	$4\cdot10^{-6}$	-	2058
(58)	0.5	$6\cdot10^{-4}$	0.21	2067

Fortsetzung Tab. 27:

	0.9	$4 \cdot 10^{-3}$	-	2069
	1.5	$9 \cdot 10^{-3}$	0.13	2070
	1.7	$3 \cdot 10^{-2}$	-	2069
	2.1	$4 \cdot 10^{-2}$	-	2071
	2.6	$6 \cdot 10^{-2}$	-	2073
$[Me_8PcFe(Cl_4dib)I_y]_n$	0.0		-	2058
(61)	2.7	$3 \cdot 10^{-2}$	-	2061
$[PcFe(dibph)I_y]_n$	0.0	$1 \cdot 10^{-7}$	-	2113
(59)	2.1	$2 \cdot 10^{-3}$	0.17	2120
	2.6	$3 \cdot 10^{-2}$	-	2126
$[PcRu(dcb)I_y]_n$	0.0	$3 \cdot 10^{-5}$	0.20	2233
(62)		$1 \cdot 10^{-6}$ i)	-	
	0.4	$9 \cdot 10^{-4}$	0.17	
		$3 \cdot 10^{-4}$ i)	-	
	1.8	$3 \cdot 10^{-2}$	-	
		$4 \cdot 10^{-3}$ i)	-	
	2.4	$1 \cdot 10^{-2}$	0.098	
		$3 \cdot 10^{-3}$ i)	-	
	2.7	$3 \cdot 10^{-2}$	-	
		$3 \cdot 10^{-3}$ i)	-	
$[PcRu(dabco)I_y]$	0.0	$1 \cdot 10^{-9}$	-	
(63)	3.0	$2 \cdot 10^{-3}$	0.21	

a) Vierkontaktmethode $1 \cdot 10^8$ Pa. b) nach Gl. I bestimmt.

c) Dotierungsmethode A. d) Dotierungsmethode B.

Fortsetzung Tab. 27:

e) Dotierungsmethode C, y aus Elementaranalyse.

f) Dotierungsmethode D, y aus Elementaranalyse.

g) Homogene Dotierung.

h) Probe ist instabil und verliert bereits bei Raumtemperatur merklich Iod.

i) Vierkontaktmethode $p < 7 \cdot 10^6$ Pa k) Lit. 223).

Die Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeiten der ioddotierten Verbindungen 56-58, 60 und 63 sind in Abb. 97 dargestellt. Besonders bei tieferen Temperaturen ist der nicht ideal lineare Verlauf der Kurven zu erkennen. Ist in Einkristallen Halbleiterverhalten zu erwarten, so lassen sich durch Auswertung des linearen Bereichs der Funktion $\log \sigma = f(10^3/T)$ bei höheren Temperaturen, die erhaltenen Pulvermeßdaten mit den an Einkristallen zu erwartenden Daten gleichsetzen[398]. Für einen näherungsweisen linearen Verlauf der Kurven zwischen 330 K und 220 K wurden nach Gleichung I die Aktivierungsenergien berechnet und in Tabelle 27 aufgeführt.

Wie zu erwarten war, nimmt die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Dotierungsgrad ab.

Zum Vergleich ist in Abb. 97f der temperaturabhängige Verlauf der Leitfähigkeit des undotierten $[PcRu(tz)]_n$ (44) dargestellt. 44 besitzt bereits undotiert eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0.1$ eV.

Eine exponentielle Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit läßt sich auch durch ein Hopping-Leitungsmodell erklären[399]. Während

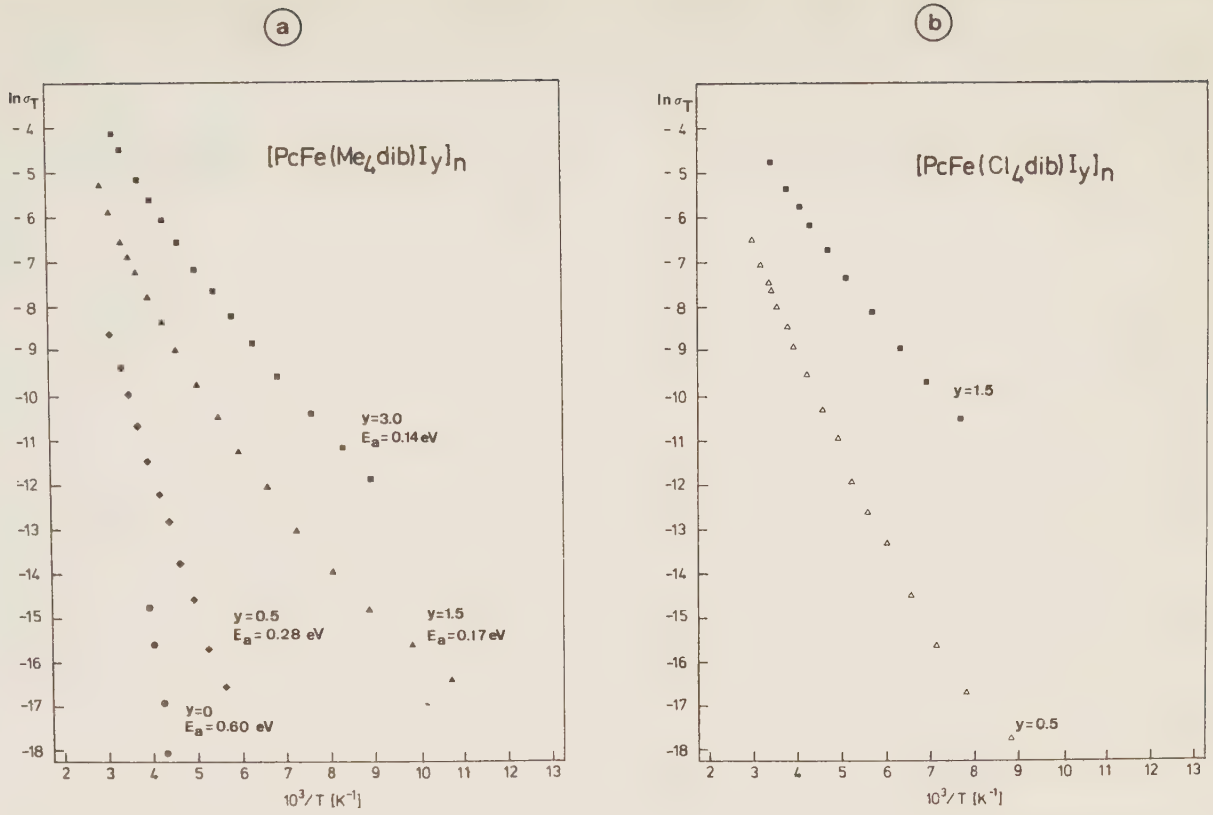
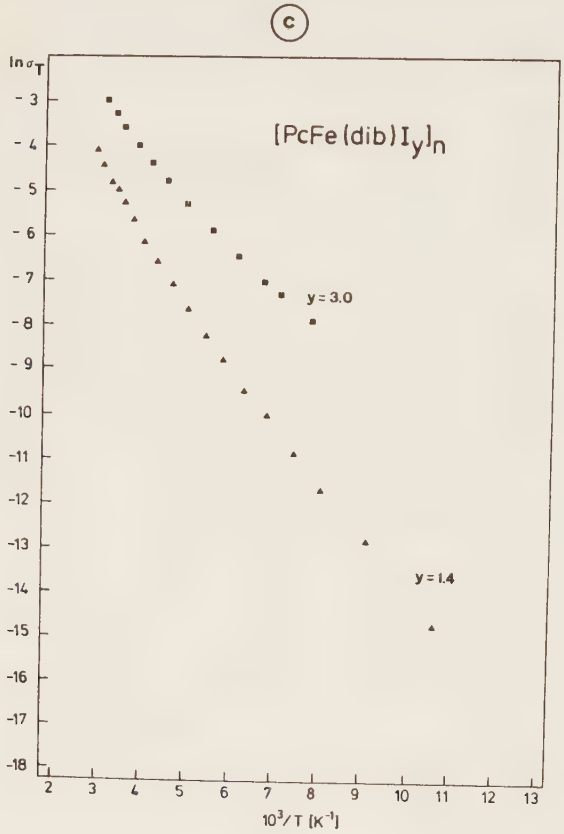
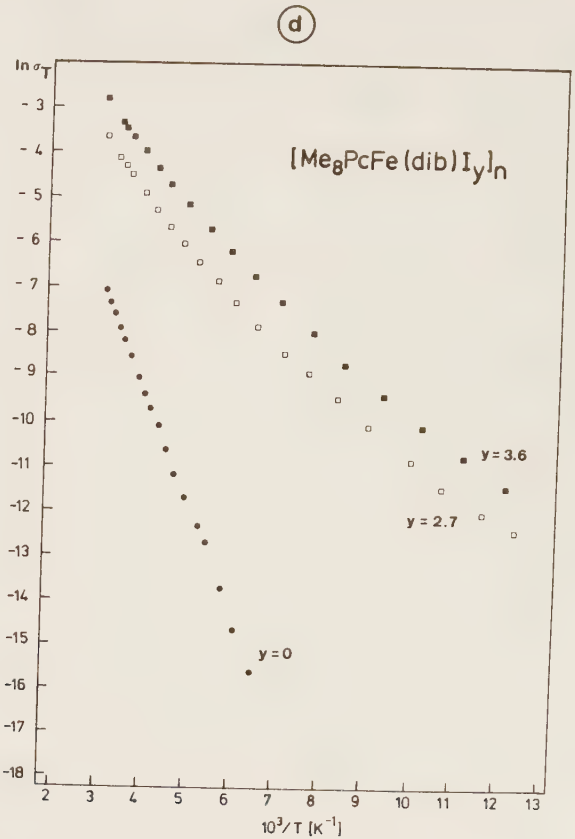
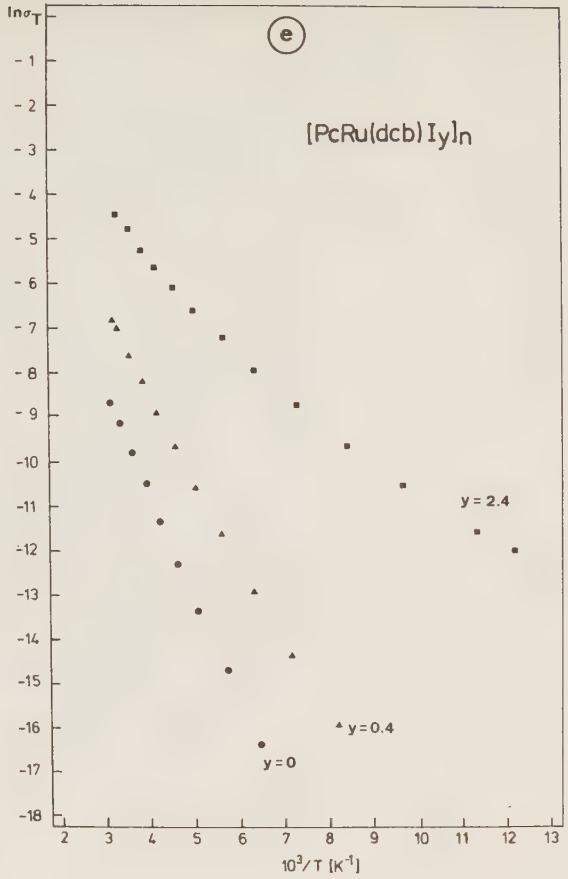
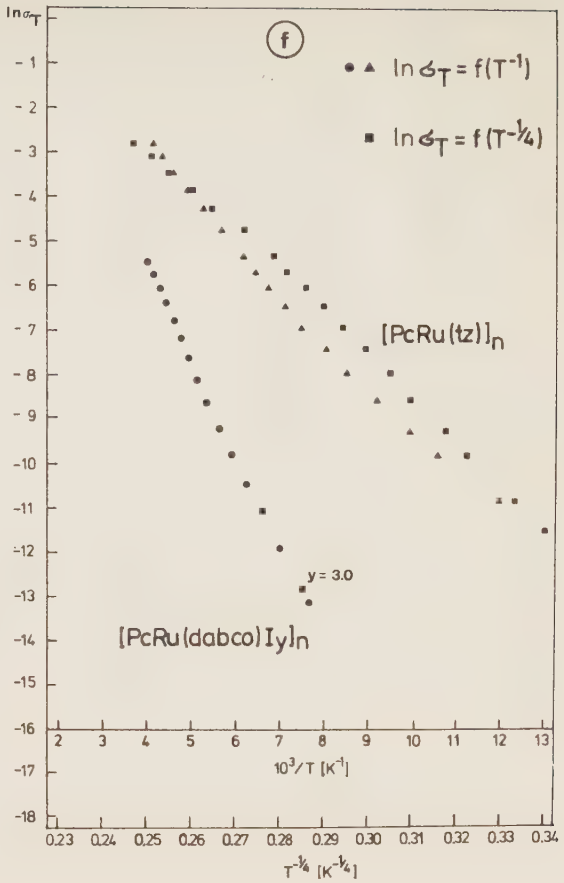


Abb. 97: Temperaturabhängige Leitfähigkeiten.


c
ln σT
[PcFe(dib)Iy]n
y = 3.0
y = 1.4
10³/T [K⁻¹]


d
ln σT
[Me8PcFe(dib)Iy]n
y = 3.6
y = 2.7
y = 0
10³/T [K⁻¹]


e
[PcRu(dcb)Iy]n
y = 2.4
y = 0.4
y = 0
ln σT
10³/T [K⁻¹]


f
ln σT = f(T⁻¹)
ln σT = f(T⁻¼)
[PcRu(tz)]n
y = 3.0
[PcRu(dabco)Iy]n
ln σT
10³/T [K⁻¹]
T⁻¼ [K⁻¼]

bei der Auftragung von $\ln\sigma$ gegen $1/T$ vor allem bei tiefen Temperaturen eine Abweichung von dem idealen linearen Verlauf festzustellen ist, ergibt sich bei entsprechender Auftragung von $\ln\sigma$ gegen $T^{-1/4}$ hauptsächlich bei höheren Temperaturen ein stärker gekrümmter Verlauf der Kurve (Vergl. Abb. 97f).
Inwieweit in den dotierten Verbindungen mikroskopische inhomogene Dotierungen die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie beeinflusssen können, ist Gegenstand der Publikation von SHENG[400]. Nach seinen Vorstellungen ist in einem Mehrphasensystem der Ladungstransport auf ein thermisch aktiviertes Tunneln zwischen leitenden Bereichen über die isolierenden Grenzschichten hinweg zurückzuführen.

Eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie wurde auch in $[MPcOI_y]_n$[151], polykristallinem $PcNiI_y$[151], dotiertem Polyacetylen[400,401] und $[PcFepyz]_n$[367] gefunden. In diesen Systemen führt die Interpretation der experimentellen Daten mit dem "fluctation-induced-carrier-tunneling-model"[400-402] zu guten Übereinstimmungen.

Über das tatsächliche temperaturabhängige Leitungsverhalten innerhalb einer Polymerkette läßt sich aus derartigen Pulvermessungen nur wenig aussagen. Verbindungen, die als Einkristall metallisches Verhalten aufweisen, zeigen bei der Vermessung als Pulverpressling nur noch Halbleitercharakteristik[387]. Durch Anwendung der VSC-Methode ließe sich jedoch auch in diesem Fall eventuelles metallisches Temperaturverhalten bestimmen[151,387].

Die dotierten Verbindungen sind an der Luft stabil. Längere Lagerzeiten in offenen Gefäßen führen im allgemeinen zu keiner

wesentlichen Veränderung der chemischen Zusammensetzung (Iodverlust) bzw. dessen physikalischen Eigenschaften. Auch nach zwei Jahren zeigt $[PcFe(Me_4dib)I_{3.0}]_n$ unverändert die gleiche Raumtemperaturleitfähigkeit (Abb. 98).

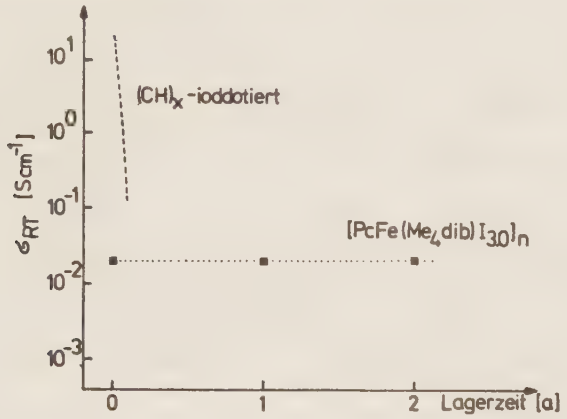


Abb. 98: Alterung von $[PcFe(Me_4dib)I_{3.0}]_n$ im Vergleich zu dotiertem Polyacetylen.

6.5. Schlußbemerkungen

Die Leitfähigkeitsdaten der undotierten Verbindungen zeigen, daß zur Erzielung hoher elektrischer Leitfähigkeiten in $[PcML]_n$ (M = Fe, Ru) dem Brückenliganden besondere Bedeutung zukommt. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die Leitfähigkeit in diesen Systemen durch die Ausbildung einer Bandstruktur beschreiben läßt. Nach theoretischen Berechnungen der Bandstruktur von $[PcFe(pyz)]_n$ durch CANADELL und ALVAREZ[142] wird das leere Leitfähigkeitsband hauptsächlich durch die niedrigsten unbesetzten

π^*-Orbitale (LUMO) des Brückenliganden gebildet. Die hohe Leitfähigkeit von $[PcM(tz)]_n$ (M = Fe[344], Ru) läßt sich daher auf die niedrig liegenden Ligandenorbitale und die dadurch resultierende Verkleinerung des gaps zurückführen.

Dagegen sollte in dotierten Verbindungen der Brückenligand nur einen indirekten Einfluß (Breite und Lage der Bänder) auf die Leitfähigkeit ausüben. Unabhängig von den elektronischen Verhältnissen der Brückenliganden wird nach Dotierung eine Erhöhung der Leitfähigkeit gefunden. Bemerkenswert ist außerdem, daß trotz Vergrößerung des Interringabstands auf über 1600 pm in $[PcFe(dibph)]_n$ (35a) nach Dotierung Maximalleitfähigkeiten gefunden werden, die mit denen des $[PcMOI_y]_n$[151] vergleichbar sind.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von monomeren und axial polymerisierten Phthalocyaninatoeisen (II/III) und -ruthenium(II)-Verbindungen.
Hierzu sollten zweizähnige C-, N-, S-Donor- und anionische Brückenliganden bezüglich ihrer Eignung zur Ausbildung polymerer Strukturen mit PcFe und PcRu untersucht werden.

Das unterschiedliche Koordinationsverhalten des Phthalocyaninatoeisen(II), PcFe (10), und Phthalocyaninatoruthenium(II), PcRu (11) und die daraus resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften wurden im Fall der Isocyanid bzw. Cyanid-Liganden an monomeren Komplexen $PcML_2$ mit einzähnigen Liganden untersucht. Cl_4phNC (22) konnte ausgehend von 4-Cyanoanilin durch Formylierung der Aminogruppe mit anschließender Phosgenierung in Methylenchlorid/Triethylamin erhalten werden (S. 48).
Mit 22 und weiteren aliphatischen und aromatischen einzähnigen Isocyaniden RNC (t-buNC, c-hxNC, phNC, Me_2phNC) wurden die Monomeren $PcM(RNC)_2$ M = Fe, Ru (23-27) (S. 49), mit den Cyaniden Acetonitril (CH_3CN) und Benzonitril (phCN) die Monomeren $PcRu(RCN)_2$ (36, 37) (S. 115) hergestellt. An PcFe ist keine stabile Koordination des N-Atoms von neutralen Cyaniden möglich.

An der durch thermische Abspaltung eines axialen Liganden aus dem Monomer $PcRu(Cl_4phNC)_2$ (27b) erhaltenen Verbindung $PcRu(Cl_4phNC)$ (28) mit einer 1 : 1 Stöchiometrie von PcRu : L wurde das Problem der Pentakoordination an PcM-Verbindungen diskutiert (S. 83).

Die an den Monomeren 23-27 gewonnenen Erfahrungen konnten zur Synthese von Polymeren $[PcML]_n$ eingesetzt werden.
Die Umsetzung der Makrocyclen PcFe, Me_8PcFe und PcRu mit den zweizähnigen Brückenliganden X_4dib (X = Me, Cl) führt zu den Polymeren $[Me_8PcM(X_4dib)]_n$ (30-32) R = Me, M = Fe, X = Cl; R = H, M = Fe, Ru, X =Me, Cl (S. 88); die Umsetzung von PcFe bzw. PcRu mit dibph zu den Polymeren $[PcM(dibph)]_n$ (M = Fe, Ru) (35) (S. 110). Dcb läßt sich nur mit PcRu zu $[PcRu(dcb)]_n$ (34) umsetzen (S. 120), cib führt mit PcFe nur zum Monomer $PcFe(cib)_2$ (40) (S. 127).

30-32 sowie alle weiteren dargestellten Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-, IR-, FIR-, UV/VIS-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse, Magnetmessung, Röntgenbeugung an Pulvern sowie im Falle der Eisenverbindungen mit ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie charakterisiert. In allen Fällen wurden Kriterien zur sicheren Unterscheidung von einzähnig und zweizähnig koordinierten Brückenliganden erarbeitet.
Zusätzlich konnte ausgehend von $PcM(Me_4dib)_2$ (33) bzw. $PcRu(dcb)_2$ (38) die Polymerisation ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt und die gebildeten Oligomere strukturell charakterisiert werden (S. 89, S. 121).

Mit den N-Heterocyclen dabco und tz konnten mit PcRu sowohl die Monomeren $PcRu(dabco)_2$ (41), $PcRu(tz)_2$ (42), wie auch die polymeren Verbindungen $[PcRu(dabco)]_n$ (43) und $[PcRu(tz)]_n$ (44) erhalten werden (S. 129). 41 und 42 zeigen eine deutlich geringere Tendenz zur Polymerisation als 33 und 38.

Die zweizähnigen S-Liganden Dithian bzw. Thianthren erweisen sich aus kinetischen bzw. sterischen Gründen ungeeignet zur Synthese polymerer Strukturen mit dem Metallmakrocyclus PcFe. Mit dt konnte nur die monomere Verbindung $PcFe(dt)_2$ (45) erhalten werden (S. 139).

Die einerseits überragende Koordinationsfähigkeit von PcRu bei der Bildung von $PcRuL_2$-Verbindungen, andererseits deren oft geringe Tendenz zur Betätigung beider Koordinationsstellen des axialen Liganden in Lösung, spiegelt sich auch bei der Verwendung anionischer Liganden wieder. Mit den zweizähnigen anionischen Brückenliganden $X = CN^-$, SCN^- konnten mit PcRu die Monomeren $PNP_2[PcRu(II)X_2]$ (48b, 51) synthetisiert werden (S. 148). 1 : 1 Verbindungen des Typs $[KPcRu(II)X]_n$ (K = Kation) konnten nicht in reiner Form isoliert werden.
SCN^- ist nicht an PcFe(II) koordinierbar. Mit PcFe(III)-Verbindungen ist dagegen die Umsetzung zum $[PcFe(SCN)]_n$ (52) möglich (S. 151).

Die Reindarstellung einer PcRu(III)-Spezies durch Oxidation einer PcRu(II)-Verbindung (S. 147) oder durch direkte Synthese (S. 35) ist nicht gelungen.

Während sich die Leitfähigkeiten der Metallmakrocyclen PcFe bzw. PcRu signifikant unterscheiden, führt die Bildung polymerer Verbindungen zu einer Nivellierung der elektrischen Dunkelleitfähigkeiten, d.h. der Austausch des Zentralmetallatoms Eisen in $[PcFeL]_n$ durch dessen Homologes (Ruthenium) führt zu keiner Veränderung der elektrischen Raumtemperaturleitfähigkeit (S. 178).

$[PcML]_n$-Verbindungen (L = zweizähnige Isocyanide) zeigen keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Interringabstand.
Die Polymerisation von $PcRu(tz)_2$ ($\sigma \leqq 10^{-11}$ S·cm^{-1}) führt zu einem Leitfähigkeitsanstieg um mindestens 9 Größenordnungen auf $\sigma = 3 \cdot 10^{-2}$ S·cm^{-1}.

Die Dotierung der Polymeren $[PcFe(Me_4dib)]_n$ (30a), $[PcFe(Cl_4dib)]_n$ (31a), $[Me_8PcFe(Cl_4dib)]_n$ (32), $[PcFe(dibph)]_n$ (35a), $[PcRu(dcb)]_n$ (39), $[PcRu(dabco)]_n$ (43), $[PcRu(tz)]_n$ (44) und $[PcFe(dib)]_n$ (53), $[Me_8PcFe(dib)]$ (54)[368] mit Iod führt zu stabilen Verbindungen der Zusammensetzung $[PcMLI_y]_n$ (S. 159).
Nach Resonanz-Raman-Untersuchungen liegt das Iod in allen dotierten Verbindungen als I_5^- vor. Die partielle Oxidation findet am Makrocyclus statt, eine Oxidation des Zentralmetallatoms ist nach ^{57}Fe-Mößbaueruntersuchungen auszuschließen.

Die Dotierung mit Iod bewirkt, außer in 44 eine deutliche Steigerung der Leitfähigkeiten und eine Absenkung der Aktivierungsenergien (S. 181). Die Tatsache, daß selbst an $[PcRu(dabco)]_n$ (43) ($\sigma = 1 \cdot 10^{-9}$ S·cm^{-1}), ein Polymer mit einem nicht konjugationsfähigen Brückenliganden, nach Dotierung (y = 3.0) eine Leitfähigkeitssteigerung auf $\sigma = 2 \cdot 10^{-3}$ S·cm^{-1} festzustellen ist, zeigt, daß für dotierte und undotierte Verbindungen unterschiedliche Leitfähigkeitsmechanismen zu diskutieren sind.

8. EXPERIMENTELLER TEIL

8.1. Vorbemerkungen

Spektroskopische bzw. analytische Daten der synthetisierten Verbindungen werden nur aufgeführt, sofern sie nicht aus Tabellen oder Abbildungen in Kapitel 4 zu entnehmen sind.

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Ausbeuten werden nur bei nicht quantitativen Umsetzungen angegeben.

Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektroskopie

Beckman IR 12; Pye Unicam SP 1000; Perkin-Elmer 398

Die Spektren wurden von Substanz-, Lösungsfilmen oder Nujolverreibungen zwischen NaCl-Platten und von KBr-Preßlingen aufgenommen.

FIR-Spektroskopie

Bruker IFS 114c

Die Spektren wurden als Polyethylen-Preßlinge (PE) aufgenommen.

Raman

ISA Jobin Yvon, Division d`Instruments S.A.

Laser: CR-3000K Supergraphite Ion Laser Coherent Radiation

Erregerlinie: 530.9 nm

Rechner: Nicolet 1280.

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie

^{1}H : Varian EM 360 (60 MHz); Bruker WP 80 (80 MHz); WH 90, HFX 90 (90 MHz); WM 400 (400 MHz)

^{13}C: Bruker WM 400 (100.6 MHz)

Als Lösungsmittel wurden $CDCl_3$, Aceton-d_6 und Toluol-d_8 verwendet, deren Signale zugleich als interner Standard verwendet wurden.

UV/VIS-Spektroskopie

Beckmann Acta M-VII, Perkin Elmer Lambda 5

Lösungsmittel: siehe Text

Reflexionsspektren wurden als 1%-ige Verreibung in Bariumsulfat aufgenommen, das auch als Weißstandard diente.

Massenspektroskopie

Varian MAT 711

Einlaßsystem direkt, Ionenquellentemperatur 200°C, Elektronenenergie 70 eV

FD: 60°C.

^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie

Elscint 10 mCi, constante acceleration mode

Quelle: ^{57}Co in Pd-Matrix

Die Spektren wurden entweder bei 293 K oder bei 77 K aufgenommen. Etwa 200-300 mg (entspricht etwa 0.1-0.13 mg/cm^2 ^{57}Fe) der Verbindung wurden als Pulver in einem Kunstoffprobenhalter vermessen. Im allgemeinen wurden 5-30·10^5 counts pro Kanal akkumuliert mit einem dip von ca. 2-5%. Die Spektren wurden mit Hilfe eines Computerprogramms nach der Methode der nichtlinearen kleinsten Fehlerquadrate im allgemeinen als Lorentzkurven gefittet.

Als Kriterium für die Güte der Anpassung wurde für jedes Spektrum X^2 entsprechend der Definition von RUBY[403] berechnet.

Die Messungen wurden gegen α-Fe-Folie geeicht. Literaturangaben zur chemischen Verschiebung die auf Natriumnitroprussid bezogen sind, lassen sich durch die Beziehung: δ(NPS) = - 0.257 mm/s (bezogen auf α-Fe) näherungsweise mit den auf α-Fe bezogenen Werten vergleichen.

Alle Spektren zeigen ein einfaches Quadrupoldublett.

Magnetmessung

Die Messungen wurden auf einer registrierenden Waage nach der Gouy-Methode durchgeführt.

Gleichstromdunkelleitfähigkeitsmessungen

Zwei-Kontakt-Meßzelle: Nachbau der in loc. cit.[389] beschriebenen Anordnung

Vier-Kontakt-Meßzelle: Eigenbau[223,224]

Konstantspannungsquelle: Keithley 240 A

Konstantstromquelle: Eigenbau[223,224]

Strom- bzw. Spannungsmeßgeräte: Keithley 150 B und 177[393]

Temperatursteuergerät: CryoVac TIC 301 M.

TG/DTG/DTA

Netsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429; STA 409

Trägergas: Stickstoff

DTA-Standard: Al_2O_3.

Elementaranalyse

C,H,N: Carlo Erba Elemental Analyzer 1104

Cl: Mercurimetrische Titration (SCHÖNINGER-Aufschluß[404a])

I: nach LEIPERT[404b]

S: nach WAGNER[404c].

Für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme von Spektren und der Durchführung von Messungen und Analysen danke ich in alphabetischer Reihenfolge den Damen und Herren:

H. Bartholomä, R. Bretthauer, H. Clement, A. Datz, S. Deger, G. Farag, R. Hüpper, A. Lange, B. Maier, R. Müller, A. Kretlow, R. Schmid, H.-U. Siehl, W. Stöffler, H.-J. Wurmstich.

8.2. Ausgangsverbindungen

Synthesen und Umsetzungen metallorganischer Verbindungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt. Die bei den Umsetzungen verwendeten Lösungsmittel wurden durch geeignete Verfahren getrocknet[405] und im Stickstoffstrom destilliert; Chloroform wurde zusätzlich durch basisches Al_2O_3 geleitet.

Soweit nicht anders erwähnt, wurden käufliche Chemikalien wie erhalten eingesetzt. 1,4-Diazabicyclo[2.2.0]octan (dabco) wurde vor der Verwendung gasförmig über Molsieb geleitet.

Phenylisocyanid[266], 1,4-Dinitro-2,3,5,6-tetrachlorbenzol[261], 1,4-Diamino-2,3,5,6-tetrachlorbenzol[262], Tetrazin[406], $PcRu(dmso)_2$ bzw. $PcRu(dmso)\cdot 2\ dmso$[224], $[PcFe(en)]_n$[356] und Me_8PcFe[223] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

8.3. Synthesen der Phthalocyaninatometall(II)-Stammkörper

8.3.1. β-Phthalocyaninatoeisen (II)[222,223] (10)

40 g (0.32 mol) Phthalodinitril, gelöst in 500 ml 1-Chlornaphthalin, werden zum Sieden erhitzt und innerhalb 90 min. 15 g (75 mmol) Eisenpentacarbonyl, gelöst in 250 ml 1-Chlornaphthalin gelöst zugetropft. Nach beendetem Zutropfen werden weitere 30 min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene β-Phthalocyaninatoeisen(II) abgesaugt und mit Chloroform, Toluol, Aceton, gewaschen. Danach wird der Feststoff, um metallisches Eisen zu entfernen, mit 300 ml 2%-iger

Salzsäure etwa 5 min. aufgekocht, abgesaugt und neutralgewaschen. Um überschüssiges Phthalodinitril zu entfernen, wird mit 1%-igem Natriumhydroxid ebenfalls kurz aufgekocht, abgesaugt und neutralgewaschen. Nach zusätzlicher 12-stündiger Extraktion mit Aceton wird das abgesaugte Produkt bei 80°C getrocknet.

Ausbeute: 30 g (70%), violette Kristalle.

$C_{32}H_{16}N_8Fe$	Ber.	C 67.62	H 2.84	N 19.71
(568.4)	Gef.	C 67.64	H 2.51	N 19.45

IR: Abb. 15, S. 42.

Pulver-Röntgenbeugungsdaten: Tab. 14, S. 108.

8.3.2. Phthalocyaninatoruthenium(II)[224] (11)

$PcRu(dmso)_2 \cdot 2$ dmso bzw. $PcRu(dmso)_2$ werden im Hochvakuum langsam (ca. 5 K/min) auf 330°C erhitzt (Metallbad) und die Endtemperatur ca. fünf Stunden beibehalten. Nach Abkühlen wird PcRu in quantitativer Ausbeute als blauschwarzes Pulver erhalten.

$C_{32}H_{16}N_8Ru$ (613.6)

Ber.	C 62.64	H 2.63	N 18.26	Ru 16.47	Cl -	S -
Gef.	C 62.69	H 2.59	N 18.23	Ru 16.2	Cl 0.12	S 0.18

IR: Abb. 16, S. 42. FIR: Abb. 14, S. 40.

Magnetmessung: μ_{eff} (-170°C) = 1.55 B.M.;

μ_{eff}(+15°C) = 1.57 B.M.;

[$\chi_{Dia} = 319 \cdot 10^{-6}$ cgsu].

Pulver-Röntgenbeugung: Tab. 14, S. 108.

8.4. Phthalocyaninatometall(II)-Komplexe mit Isocyaniden als axiale Liganden

8.4.1. 2,3,5,6-Tetrachlorphenylformamid (21)

23 g (0.1 mol) 2,3,5,6-Tetrachloranilin werden in 200 ml 98%-iger Ameisensäure 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Suspension wird abgesaugt und das Produkt mit Wasser neutralgewaschen. Anschließend wird mit Toluol, danach mit Ether gewaschen und das Produkt bei 50°C getrocknet.
Ausbeute: 13.2 g (51%), Fp.: 221-223°C.

$C_7H_3Cl_4NO$	Ber.	C	32.47	H	1.17	N	5.41	Cl	54.77
(258.9)	Gef.	C	32.19	H	1.05	N	5.20	Cl	55.14

MS: m/e = charakteristisches Isotopenverteilungsmuster für Cl_4[407]:
m^+: 263 (0.5%), 261 (2.5%), 259 (5.3%), 257 (4.1%),
m^+ - CO: 237 (0.5%), 235 (6.2%), 233 (29.0%),
231 (60.7%), 229 (47.3%);
charakteristisches Isotopenverteilungsmuster für Cl_3:
m^+ - Cl: 228 (3.3%), 226 (30.7%), 224 (95.9%),
222 (100%);
charakteristisches Isotopenverteilungsmuster für Cl_2:
m^+ - CO - Cl_2: 162 (3.1%), 160 (19.4%), 158 (30.3%).

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 3210 s, 3170 s, 3050 m, 1665 s, 1560 m, 1543 m, 1525 s, 1408 s, 1397 s, 1378 s, 1260 sh, 1251 m, 1238 m, 1200 m, 1182 s, 1163 s, 1109 s, 1028 m, 934 m, 878 s, 853 s, 717 s, 689 s, 576 m, 548 m.

8.4.2. 2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid (22)

6.5 g (0.025 mol) 21 werden in einem Gemisch aus 16,3 ml Triethylamin und 50 ml Methylenchlorid suspendiert. Dazu werden innerhalb einer Stunde 0.05 mol Phosgen, gelöst in 15 ml Toluol bei Raumtemperatur unter starkem Rühren hinzugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend trockenes Ammoniak durch die Suspension geleitet um überschüssiges Phosgen zu entfernen. Danach wird die Reaktionssuspension abgesaugt und am Rotationsverdampfer die Lösungsmittel abgezogen. Der braune Feststoff wird in Ether gelöst, abfiltriert und das Produkt in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließendes Abfiltrieren ergibt 2.3 g (38%) farblose Nadeln, die sehr gut in Chloroform oder Aceton, gut in Toluol und Ether und schlecht in Petrolether 60/90 löslich sind. Fp.: 100°C (Zers.).

C_7HCl_4N	Ber.	C	34.90	H	0.42	N	5.81	Cl	58.87
(240.9)	Gef.	C	34.79	H	0.38	N	5.71	Cl	58.68

MS: m/e = charakteristisches Isotopenmuster für Cl_4:
m^+: 245 (95%), 243 (47%), 241 (100%), 239 (78%);
charakterisitisches Isotopenmuster für Cl_3:
m^+ -Cl: 210 (0.7%), 208 (6%), 206 (19%), 204 (20%);
m^+ - Cl - NC: 182 (0.8%), 180 (3.3%), 178 (3.5%).

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 3120 w, 3080 w, 2133 s (N≡C), 2125 s (N≡C), 1555 m, 1540 m, 1430 s, 1375 s, 1310 w, 1248 m, 1222m, 1182 s, 1150 w, 1120 m, 1100w, 945 w, 930 m, 895 m, 872 w, 870 s, 730 s.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.65 s (Ar-H).

8.4.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von

Bis(t-butylisocyanid)phthalocyaninatoeisen(II) (23a)
Bis(cyclohexylisocyanid)phthalocyaninatoeisen(II) (24a)
Bis(phenylisocyanid)phthalocyaninatoeisen(II) (25a)
Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)phthalocyaninatoeisen(II) (26a)
Bis(2,6-dimethylphenylisocyanid)phthalocyaninato-ruthenium(II) (26b)

In einem Schlenkrohr werden 0.5 mmol PcM (M = Fe, Ru) in einem 20fachen Überschuß des flüssigen Liganden suspendiert bzw. mit dem festen Liganden vermengt. Nach beendeter Umsetzung (Reaktionsbedingungen 23: 24 h, 50°C; 24: 72 h, 25°C; 25: 24 h, 60°C; 26: 60 h, 145°C;) wird die Reaktionslösung mit Methanol aufgenommen, der Niederschlag abzentrifugiert, mit ca. 200 ml Methanol gewaschen und im Hochvakuum bei 70°C getrocknet. Im Fall von 26 wird der überschüssige Ligand im Hochvakuum absublimiert. 24 wird durch zusätzliche Soxhlet-Extraktion mit Methanol (5 h) gereinigt. Alle Verbindungen werden als luftstabile, mikrokristalline Pulver in analysenreiner Form in Ausbeuten von 60-80% erhalten.

23a: Blaues Pulver

$C_{42}H_{34}N_{10}Fe$	Ber.	C 68.67	H 4.66	N 19.07
(734.6)	Gef.	C 68.65	H 4.69	N 19.08

^{1}H-NMR: Abb. 20, S. 52. UV/VIS: Tab. 5, S. 74.
^{13}C-NMR: Abb. 30, S. 61. TG/DTG/DTA: Tab. 6,S. 76.
IR: Abb. 33, S. 66.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 100 w, 130 s, 141 s, 160 sh, 165 m, 183 sh, 190 sh, 229 w, 300 m, 315 w, 325 w, 408 w, 426 sh, 444 s, 512 m, 521 sh, 542 w, 570 s, 642 w.

Mößbauer: Tab. 7, S. 80.

24a: Blaues Pulver

$C_{46}H_{38}N_{10}Fe$	Ber.	C	70.23	H	4.87	N	17.80
(768.7)	Gef.	C	70.34	H	5.02	N	18.28

^{1}H-NMR: Abb. 21, S. 53. UV/VIS: Tab. 5, S. 74.

^{13}C-NMR: Abb. 31, S. 62. TG/DTG/DTA: Tab. 6, S. 76.

IR: Abb. 34, S. 67.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 127 s, 141 s, 160 sh, 189 sh, 199 w, 230 m, 265 w, 282 sh, 300 s, 315 w, 335 w, 417 m, 442 s, 480 w, 504 m, 516 sh, 550 m, 572 s, 642 w.

Mößbauer: Tab. 7, S. 80.

25a: Blaues Pulver

$C_{46}H_{26}N_{0}Fe$	Ber.	C	71.33	H	3.38	N	18.08
(774.6)	Gef.	C	71.56	H	3.67	N	17.89

^{1}H-NMR: Abb. 23, S. 54. UV/VIS: Tab. 5, S. 74.

^{13}C-NMR: Abb. 32, S. 62. TG/DTG/DTA: Tab. 6, S. 76.

IR: Abb. 35, S. 67. MS(FD): m/e = 568 ($[PcFe]^{+}$).

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 95 m, 131 s, 167 m, 252 m, 300 m, 320 s, 348 w, 404 s, 432 s, 444 sh, 496 s, 510 m, 574 s, 643 m.

Mößbauer: Tab. 7, S. 80.

26a: Blaues Pulver

$C_{50}H_{34}N_{10}Fe$	Ber.	C	72.29	H	4.13	N	16.86
(830.7)	Gef.	C	71.80	H	4.14	N	16.56

^{1}H-NMR: Abb. 24, S. 55. UV/VIS: Abb. 41, S. 74;

^{13}C-NMR: Abb. 29, S. 61. Tab. 5, S. 74.

TG/DTG/DTA: Tab. 6, S. 76.

MS(FD): m/e = 568 ($[PcFe]^+$); 1136 ($[PcFe]_2^+$).

IR: Abb. 36, S. 67.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 122 s, 126 sh, 160 w, 170 w, 234 w, 296 m, 332 w, 352 m, 410 s, 443 s, 478 s, 503 m, 550 w, 574 s, 642 w.

Mößbauer: Tab. 7, S.80.

26b: Blaues Pulver

$C_{50}H_{34}N_{10}Ru$	Ber.	C	68.56	H	3.91	N	15.99
(875.9)	Gef.	C	68.01	H	4.17	N	15.60

^{1}H-NMR: Abb. 25, S. 55. UV/VIS: Abb. 41, Tab. 5, S. 74.

^{13}C-NMR: Abb. 28, S. 60. TG/DTG/DTA: Tab. 6, S. 76.

MS(FD): m/e = 745 ($[PcRu(Me_2phNC)]^+$).

IR: Abb. 37, S. 68.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 120 m, 127 sh, 196 w, 289 w, 307 w, 324 w, 396 s, 440 m, 480 m, 506 w, 548 w, 577 s, 646 w.

8.4.4. Bis(2,3,5,6-tetrachlorphenylisocyanid)phthalocyaninato-eisen(II) (27a)
Bis(2,3,5,6-tetrachlorphenylisocyanid)phthalocyaninato-ruthenium(II) (27b)

In einer Lösung von 482 mg (2 mmol) 2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid in 30 ml Chloroform werden 284 mg bzw. 307 mg (0.5 mmol) PcFe bzw. PcRu suspendiert und das Gemisch 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, mit wenig Chloroform, anschließend mit Ether gewaschen. Aus dem Filtrat läßt sich nach Einengen mit n-Hexan weiteres Produkt ausfällen das zentrifugiert, danach mit Methanol und Ether gewaschen wird. Anschließend wird bei 80°C im Hochvakuum getrocknet.

27a: 431 mg (82%), schwarzviolettes Pulver.

$C_{46}H_{18}N_{10}Cl_8Fe$	Ber.	C 52.61	H 1.73	N 13.34	Cl 27.01
(1050.2)	Gef.	C 52.33	H 1.67	N 13.21	Cl 27.39

^{1}H-NMR: Abb. 26, S. 56 UV/VIS: Tab. 5, S. 74.
TG/DTG/DTA: Abb. 42, S. 77; Tab. 6, S. 76. IR: Abb. 38, S. 68.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 110 s, 120 vw, 134 w, 140 w, 167 w, 184 vw, 191 vw, 198 vw, 216 sh, 239 s, 295 sh, 301 m, 320 m, 342 w, 352 w, 400 vs, 436 vs, 454 vs, 504 m, 536 sh, 556 m, 573 s, 642 m.

27b: 466 mg (85%), blaugrünes Pulver.

$C_{46}H_{18}N_{10}Cl_8Ru$	Ber.	C 50.44	H 1.66	N 12.79	Cl 25.89
(1095.4)	Gef.	C 50.41	H 1.70	N 12.89	Cl 25.79

^{1}H-NMR: Abb. 27, S. 56. UV/VIS: Tab. 5, S. 74.

TG/DTG/DTA: Abb. 42, S. 77; Tab. 6, S. 76. IR: Abb. 39, S. 68.

MS(FD): m/e = 613 ([PcRu]$^+$); 855 ([PcRu(Cl_4phNC)]$^+$;
1228 ([PcRu]$_2^+$).

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 107 s, 125 vw, 138 vw, 150 sh, 169 s, 192 m, 226 vs, 288 s, 301 m, 314 m, 350 m, 385 vs, 450 vs, 504 m, 528 w, 554 m, 574 s, 620 vw, 642 m.

8.4.5. (2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid)phthalocyaninato-ruthenium(II) (28)

27b wird in einem Inertgasstrom langsam (ca. 2 K/min) auf ca. 360°C erhitzt. Nach Erreichen der Endtemperatur wird abgekühlt. Eventuell nichtflüchtige Zersetzungsrückstände des abgespaltenen Liganden werden durch Waschen mit Ether entfernt. Man erhält 28 in quantitativer Ausbeute als blaues Pulver.

$C_{39}H_{17}N_9Cl_4Ru$	Ber.	C	54.82	H	2.00	N	14.75	Cl	16.60
(854.5)	Gef.	C	54.10	H	2.20	N	14.27	Cl	16.75

IR: Abb. 44, S. 85.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 121 w, 140 w, 301 w, 372 sh, 385 w, 396 w, 438 m, 514 s, 540 w, 577 s.

UV/VIS: ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 305, 384 sh, 584, 646.

MS(FD): m/e = 855 ([PcRu(Cl_4phNC)]$^+$, 1228 ([PcRu]$_2^+$).

Magnetmessung: diamagnetisch.

8.4.6. (2,3,5,6-Tetrachlorphenylisocyanid)phthalocyaninato-(pyridin)ruthenium(II) (29)

85 mg (0.1 mmol) 28 werden mit Pyridin extrahiert. Der tiefblaue Extrakt wird einrotiert und das erhaltene tiefblaue Pulver bei 70°C im Hochvakuum getrocknet.

$C_{44}H_{22}N_{10}Cl_4Ru$	Ber.	C	56.61	H	2.38	N	15.00	Cl	15.19
(933.6)	Gef.	C	55.84	H	2.54	N	14.80	Cl	14.57

^{1}H-NMR, (400 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm]: 9.35 m (Pc-H^2); 8.07 m (Pc-H^1); 6.13 t (py-H^4); 5.31 t (py-H^3); 1.99 d (py-H^2); 6.97 s (Cl_4phNC).

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 1976 vs (N≡C), 1604 m, 1552 w, 1484 s, 1429 m, 1410 m, 1327 s, 1285 s, 1220 w, 1170 s, 1120 vs, 1105 sh, 1060 s, 1002 w, 960 w, 945 w, 905 m, 770 w, 750 s, 726 s.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 122 m, 153 m, 179 m, 300 m, 385 s, 438 s.

UV/VIS: ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 298, 345 sh, 582, 643

MS(FD): m/e = 1228 ([PcRu]$_2^+$), 855 ([PcRu(Cl_4phNC)]$^+$).

8.4.7. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von

N,N'-(2,3,5,6-Tetramethylbenzol)diformamid (19a)

N,N'-(2,3,5,6-Tetrachlorbenzol)diformamid (19b)

N,N'-(1,1'-Biphenyl)diformamid (19c)

4-Cyanoformanilid (19d)

0.25 mol der Diaminverbindung werden in ca. 200 ml 98%-iger Ameisensäure 12-72 Stunden unter Rückfluß gerührt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Anschließend wird das Produkt mit Toluol und Ether gewaschen und schließlich 5 Stunden bei 60-90°C getrocknet.

19a: 49 g (89 %), weiße Nadeln.

$C_{12}H_{16}N_2O_2$	Ber.	C	65.43	H	7.32	N	12.72
(220.3)	Gef.	C	65.25	H	7.58	N	12.34

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 3230 s (NH), 1650 s (CO), 1520 s, 1430 m, 1410 w, 1270 w, 1265 m, 1180 s, 1020 m, 900 m, 845 w, 785 m, 725m.

19b: 67.5 g (89%), weißes Pulver.

$C_8H_4Cl_4N_2O_2$	Ber.	C	31.82	H	1.34	N	9.28	Cl	46.97
(301.9)	Gef.	C	31.80	H	1.28	N	9.18	Cl	46.66

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 3480 w, 3375 m, 3200s, 3043 w, 1660 s, 1600 m, 1535 s, 1423 s, 1392 m, 1352 s, 1309 m, 1237 m, 1194 s, 1136 s, 1018 m, 1011 sh, 895 s, 796 s, 710 s, 690 w, 675 w, 605 m.

19c: wird zusätzlich mit viel heißem EtOH gewaschen.

Ausbeute: 38 g (64%), Fp.: 283°C (Zers.), (Lit.[263]: 283°C).

$C_{14}H_{12}N_2O_2$	Ber.	C	69.99	H	5.03	N	11.66
(240.2)	Gef.	C	69.74	H	5.10	N	11.44

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 3200 m, 3100 m, 3040 m, 1720 s, 1690 s, 1610 m, 1600 sh, 1580 w, 1535 m, 1505 w, 1425 w, 1390 w, 1335 m, 1310 m, 1300 sh, 1215 w, 1185 w, 1145 w, 1110 w, 1040 w, 1005 w, 890 w, 815 s, 790 w, 660 w.

MS: m/e = 240 (2%, m^+), 212 (100%, m^+ - CO), 184 (66%, m^+ - CO - CO), 92 (22%, m^+ - CO - CO - $C_6H_4NH_2$).

19d: 33 g (89%), weißes Pulver, gut in Aceton, mäßig in EtOH löslich, Fp.: 190-190°C, (Lit.[265], Fp.: 188-189°C).

$C_8H_6N_2O$	Ber.	C	65.75	H	4.14	N	19.17
(146.1)	Gef.	C	65.69	H	4.04	N	19.10

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 3205 w, 3112 w, 3080 w, 2220 s (N≡C), 1700 s, 1608 s, 1520 m, 1490 m, 1430 w, 1410 w, 1305 s, 1283 s, 1220 m, 1180 s, 1030 w, 840 s, 828 s.

8.4.8. Allgemeine Arbeitsvorschrift[267)] zur Synthese von

2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol (20a)

2,3,5,6-Tetrachlordiisocyanobenzol (20b)

4,4'-Diisocyanobiphenyl (20c)

4-Cyanophenylisocyanid (20d)

0.05 mol 19 werden in einem Gemisch aus 32 ml Triethylamin und 120 ml Methylenchlorid suspendiert. Dazu werden innerhalb einer Stunde 0.1 mol Phosgen, gelöst in 53 ml Toluol bei Raumtemperatur unter starkem Rühren hinzugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend trockenes Ammoniak durch die Suspension geleitet um überschüssiges Phosgen zu entfernen. Danach wird die Reaktionssuspension abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen. Die Waschlösung und das Filtrat werden vereinigt und am Rotationsverdampfer die Lösungsmittel abgezogen.

20a: Die zähflüssige Masse wird mit wenig absolutem Ether versetzt, das Produkt in flüssigem Stickstoff ausgefroren und abgesaugt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Ether mit anschließender Sublimation bei ca. 80-100°C im Hochvakuum ergibt 2.2 g (24%) weiße Kristalle, Fp.: 173-174°C, (Lit.[267b)], Fp.: 127-128°C).

$C_{12}H_{12}N_2$	Ber.	C	78.23	H	6.57	N 15.21
(184.2)	Gef.	C	78.32	H	6.39	N 15.32

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 2113 s (N≡C), 2082 sh, 1388 s, 1275 m, 1300 s, 1058 m, 1022m, 780 w, 720 w, 640 m.

MS: m/e = 184 (62%, m^+); 169 (100%, $m^+ - CH_3$), 156 (6%, m^+ - NC), 141 (23%, m^+ - NC - CH_3), 128 (7%, m^+ - NC - NC).

^{13}C-NMR (20.1 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]: 169.5 (-C≡N)
131.8 (C-1, C-4)
127.0 (C-2, C-3, C-5, C-6)
16.3 (-CH_3).

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]: 2.36 s (-CH_3).

20b: Das sandfarbene Produkt wird mit wenig Methylenchlorid gewaschen, anschließend zweimal aus Aceton umkristallisiert. Abschließende Sublimation bei ca. 100°C im Hochvakuum führt zu 3.5 g (26 %) weißem Produkt.

$C_8Cl_4N_2$	Ber.	C 36.14	N 10.54	Cl 53.33
(265.9)	Gef.	C 36.13	N 10.42	Cl 53.33

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 2168 m, 2128 s (N≡C), 2088 m, 1400 s, 1377 s, 1359 m, 1310 m, 1242 m, 1171 m, 812 m, 755 w, 739 sh, 725 s.

MS: m/e = charakteristisches Isotopenverteilungsmuster für Cl_4[407]: m^+: 272 (0.8%), 270 (10.2%), 268 (47.8%), 266 (100%), 264 (77.8%).
charakteristisches Verteilungsmuster für Cl_3:
m^+ - Cl: 235 (0.7%), 233 (6.1%), 231 (19.2%)
229 20%);
m^+ - Cl - NC: 207 (1.65), 205 (7%), 203 (7.3%)
charakteristisches Verteilungsmuster für Cl_2:
m^+ - Cl_2: 198 (0.8%), 196 (5.1%), 194 (8%);
m^+ - Cl_2 - NC: 172 (1.7%), 170 (10.9%), 168 (17%).

20c: Der gelbe Feststoff wird in Chloroform aufgenommen, nach Zugabe von Aktivkohle kurz aufgekocht, abfiltriert und nach Zugabe von Isopropanol in flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließend wird das abfiltrierte und getrocknete Produkt im Hochvakuum bei ca. 80°C sublimiert.

Ausbeute: 4.3 g (42 %) weißes Pulver, gut löslich in Aceton und Chloroform, Fp.: ca. 160°C (Zers.), (Lit.[267], Fp.:183-186°C).

$C_{14}H_8N_2$	Ber.	C	82.34	H	3.95	N 13.72
(204.2)	Gef.	C	82.47	H	3.81	N 13.82

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}] : 2126 s (N≡C), 1485 s, 1398 m, 1310 w, 1305 w, 1190 m, 1165 w, 1005 m, 802 m, 832 s, 762 w.

MS: m/e = 204 (100%, m^+), 178 (6%, m^+ - NC), 177 (21%, m^+ - NC - H), 176 (22%, m^+ - NC -2 H), 175 (5%, m^+ - NC - 3 H), 151 (6%, m^+ - 2 NC - H), 102 (4%, m^+ - C_6H_4 -NC).

^{1}H-NMR, (60 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]: 7.4 m (Ar-H).

20d: Ansatz: 0.1 Formamid.

Das einrotierte Filtrat wird mit Isopropanol/$Ether_{abs.}$ 1 : 3 versetzt und abgesaugt. Umkristallisieren aus Ether und anschließendes Sublimieren im Hochvakuum bei 80°C ergibt 4.5 g (35%) farbloses Produkt. Fp.: 172°C (Zers.), (Lit.[267b], Fp.: 130°C).

$C_8H_4N_2$	Ber.	C	74.99	H	3.15	N 21.86
(128.1)	Gef.	C	75.09	H	3.46	N 21.93

IR (Nujol), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 3090, 3020, 2230 (C≡N), 2135 (N≡C), 1935 w, 1800 w, 1730 w, 1690 w, 1600 m, 1500 s, 1412 m, 1280 m, 1205 w, 1170 m, 1023 w, 847 s, 820 w, 650 m.

8.4.9. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von

Bis(2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol)phthalocyaninato-eisen(II) (33a)
Bis(2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol)phthalocyaninato-ruthenium(II) (33b)
Bis(4,4'-Diisocyanobiphenyl)phthalocyaninatoeisen(II) (34a)
Bis(4,4'-Diisocyanobiphenyl)phthalocyaninato-ruthenium(II) (34b)

Zu einer Lösung des 6-20-fachen Überschußes an Ligand in 35 ml $CHCl_3$ werden 0.5 mmol des Metallmakrocyclus innerhalb von 30 Minuten unter Rühren hinzugegeben. Danach wird eine Stunde bei Raumtemperatur (Fe-Derivate) bzw. 50°C (Ru-Derivate) gerührt. Die kalte Reaktionslösung wird filtriert, etwa auf 1/5 des ursprünglichen Volumens eingeengt und mit ca. 25 ml n-Hexan versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert.

33: der mit ausgefallene überschüssige Ligand wird im Vakuum bei ca. 80°C absublimiert.

34: der mit ausgefallene überschüssige Ligand wird mit Methanol ausgewaschen und das Produkt bei 60°C im HV. getrocknet.

33a: 382 mg (73%), kleine blauschwarze Kristalle.

$C_{56}H_{40}N_{12}Fe$	Ber.	C	71.79	H	4.30	N 17.94
(936.9)	Gef.	C	71.58	H	4.50	N 17.69

^{1}H-NMR: Abb. 45, S. 91; Tab. 9, S. 92.

IR: Abb. 49, S. 102.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 95 sh, 123 w, 142 w, 150 w, 164 w, 194 w, 225 w, 300 m, 332 w, 405 m, 440 s, 496 v, 506 w, 540 w, 572 m, 578 sh, 640 w.

MS (FD): m/e = 568 ([PcFe]$^+$); 1136 ([PcFe]$^+$).

UV/VIS: ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 323, 392 sh, 597, 633 sh, 661.

Mößbauer: Tab. 15, S. 109.

33b: 304 mg (62%), violette Kristalle.

$C_{56}H_{40}N_{12}Ru$	Ber.	C	68.49	H	4.11	N 17.11
(982.1)	Gef.	C	67.83	H	4.08	N 16.76

^{1}H-NMR: Tab. 9, S. 92.

IR: Abb. 50, S. 102.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 120 m, 175 m, 190 w, 290 w, 306 w, 320 w, 390 s, 425 m, 437 m, 443 sh, 506 w, 538 w, 574 m, 638 w.

UV/VIS: ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 307, 357 sh, 581, 618 sh, 641.

34a: 73 mg (75%), blaugrünes Pulver; enthält eventuell Dimere bzw. niedere Oligomere.

$C_{60}H_{32}N_{12}Fe$	Ber.	C	73.77	H	3.30	N 17.21
(976.8)	Gef.	C	71.93	H	3.20	N 16.84

IR: Abb. 58, S. 113.

UV/VIS: ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 288, 324 sh, 389 sh, 598, 634 sh, 662.

34b: 75 mg (73%), violettes Pulver; enthält eventuell Dimere bzw. niedere Oligomere.

$C_{60}H_{32}N_{12}Ru$	Ber.	C	70.51	H	3.16	N	16.45
(1022.1)	Gef.	C	68.88	H	3.04	N	15.98

^{1}H-NMR: Abb. 57, S. 112; Tab. 16, S.111.

IR: Abb. 59, S. 113.

UV/VIS: ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 294, 306, 357 sh, 582, 717 sh, 641.

8.4.10. Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Synthese von

(μ-2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol)phthalocyaninatoeisen(II) (30a)

(μ-2,3,5,6-Tetramethyldiisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium(II) (30b)

(μ-2,3,5,6-Tetrachlordiisocyanobenzol)phthalocyaninatoeisen(II) (31a)

(μ-2,3,5,6-Tetrachlordiisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium(II) (31b)

(μ-2,3,5,6-Tetrachlordiisocyanobenzol)oktamethylphthalocyaninatoeisen(II) (32)

(μ-4,4'-Diisocyanobiphenyl)phthalocyaninatoeisen(II) (35a)

(μ-4,4'-Diisocyanobiphenyl)phthalocyaninatoruthenium(II) (35b)

1.1 mmol des jeweiligen Liganden werden in 30-50 ml Aceton gelöst, 1 mmol des entsprechenden Metallmakrocyclus eingetragen und 24-48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, anschließend 48 Stunden mit Aceton extrahiert, und im Hochvakuum bei 70-80°C getrocknet.

30a: feines grünes Pulver

$[C_{44}H_{28}N_{10}Fe]_n$	Ber.	C	70.22	H	3.75	N	18.61
(752.6)	Gef.	C	70.27	H	3.74	N	18.55

IR: Abb. 51, S. 103.

FIR (PE), $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$: 120 s, 136 s, 163 m, 168 sh, 230 s, 300 m, 318 sh, 334 m, 403 vs, 435 vs, 506 m, 546 m, 572 m, 482 sh, 642 w.

TG/DTA: Tab.11, S. 100. UV/VIS: Tab. 13, S. 107.

Pulver-Röntgenbeugung: Tab. 14, S. 108.

Mößbauer: Abb. 56, S. 110; Tab. 15, S. 109.

Magnetmessung: diamagnetisch.

30b: feines blauschwarzes Pulver

$[C_{44}H_{28}N_{10}Ru]_n$	Ber.	C	66.24	H	3.54	N	17.56
(797.8)	Gef.	C	65.56	H	3.94	N	16.87

IR: Abb. 54, S. 104.

FIR (PE), $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$: 120 w, 132 w, 168 w, 193 s, 220 w, 291 w, 305 w, 317 w, 324 w, 379 s, 435 m, 506 w, 538 w, 575 m, 632 w, 645 w.

TG/DTA: Tab.11, S. 100. UV/VIS: Tab. 13, S. 107.

Pulver-Röntgenbeugung: Tab. 14, S. 108.

Magnetmessung: diamagnetisch.

31a: blauschwarzes Pulver

$[C_{40}H_{16}N_{10}Cl_4Fe]_n$	Ber.	C 57.59	H	1.93	N	16.79	Cl	17.00
(834.3)	Gef.	C 57.58	H	1.90	N	16.90	Cl	17.33

IR: Abb. 52, S. 103.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 121 s, 135 sh, 158 w, 165 w, 180 sh, 190 sh, 200 m, 220 sh, 228 sh, 248 s, 300 m, 316 s, 341 w, 380 s, 394 vs, 433 vs, 450 vs, 492 w, 505 m, 544 w, 572 vs, 629 w, 642 w.

TG/DTA: Tab.11, S. 100. UV/VIS: Tab. 13, S. 107.

Mößbauer: Tab. 15, S. 109.

31b: schwarzblaues Pulver

$[C_{40}H_{16}N_{10}Cl_4Ru]_n$	Ber.	C 54.63	H	1.83	N	15.93	Cl	16.12
(879.5)	Gef.	C 53.57	H	2.14	N	15.08	Cl	16.44

IR: Abb. 55, S. 104.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 118 m, 157 sh, 166 m, 232 m, 288 w, 304 w, 316 w, 382 s, 438 m, 450 m, 507 w, 575 m.

TG/DTA: Tab.11, S. 100. UV/VIS: Tab. 13, S. 107.

32: blauschwarzes Pulver

$[C_{48}H_{32}N_{10}Cl_4Fe]_n$	Ber.	C 60.91	H	3.41	N	14.80	Cl	14.98
(946.5)	Gef.	C 60.61	H	3.31	N	14.93	Cl	15.07

IR: Abb. 53, S. 103.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 115 w, 177 w, 274 s, 300 w, 373 sh, 384 s, 397 s, 435 s, 455 s, 506 m, 570 w, 629 w.

TG/DTA: Tab. 11, S. 100. UV/VIS: Tab. 13, S. 107.

Mößbauer: Tab. 15, S. 109.

35a: feines grünschwarzes Pulver.

$[C_{46}H_{24}N_{10}Fe]_n$	Ber.	C	71.51	H	3.13	N	18.13
(772.6)	Gef.	C	70.80	H	3.10	N	17.97

IR: Abb. 60, S. 114.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 126 m, 161 m, 189 w, 244 w, 304 m, 321 m, 353 w, 368 w, 408 s, 438 s,496 s, 512 sh, 554 w, 577 s, 646 w, 577 s, 646 w.

TG: Δm (- dibph) = 25.8% (ber.: 26.4%) zwischen 275°C und 500°C.

DTA: T_{max} = 320°C, exotherm.

UV/VIS ($BaSO_4$), λ_{max} [nm]: 350, 395, 575 sh, 670.

Mößbauer: δ = 0.12(1) mm/s; ΔE_Q = 0.78(9) mm/s.

35b: feines blauschwarzes Pulver.

$[C_{46}H_{24}N_{10}Ru]_n$	Ber.	C	67.56	H	2.96	N	17.13
(817.8)	Gef.	C	67.87	H	3.01	N	17.02

IR: Abb. 61, S. 114.

FIR (PE),$\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 126 m, 199 m, 223 w, 307 m, 322 m, 393 s, 440 s, 498 s, 506 sh, 554 w, 578 s, 648 w.

TG: Δm (- dibph) = 25.1% (ber.: 25.0) zwischen 250°C und 450°C.

DTA: T_{max} = 410°C, endotherm.

UV/VIS ($BaSO_4$), λ_{max} [nm]: 330, 395, 580, 665.

8.4.11. Bis(4-Cyanoisocyanobenzol)phthalocyaninatoeisen(II) (40)

284.2 mg (0.5 mmol) PcFe werden in eine Lösung von 449 mg (3.5 mmol) 4-Cyanoisocyanobenzol in 30 ml Aceton eingetragen und 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, mit Aceton

gewaschen und bei 70°C i.V. getrocknet.

Ausbeute: 194 mg (47%), grünschwarzes Pulver.

$C_{48}H_{24}N_{12}Fe$	Ber.	C 69.91	H	2.93	N	20.38
(824.7)	Gef.	C 69.76	H	2.76	N	19.98

^{1}H-NMR: Abb. 73, S. 128; δ [ppm]: 9.37 m (Pc-H^2); 8.04 m (Pc-H^1);
6.75 d, J_{ab} = 8.5 Hz (H^b);
5.25 d, J_{ba} = 8.5 Hz (H^a).

IR: Abb. 72, S. 127.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 94 w, 121 s, 166 m, 177 m, 189 w,
204 sh, 223 m, 289 w, 301 w, 321 w, 340 w,
400 m, 412 s, 440 s, 508 m, 544 m, 550 sh,
574 m, 643 w.

UV/VIS: ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 324, 388, 599, 634 sh, 663.

TG: Δm (-2 cib) = 31.3% (ber.: 31.1%) zwischen 190°C und 500°C.

DTA: T_{max} = 285°C, endotherm.

MS(FD): m/e = 568 ($[PcFe]^+$); 1136 ($[PcFe]_2^+$).

8.5. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Cyaniden als axiale Liganden

8.5.1. Bis(acetonitril)phthalocyaninatoruthenium(II) (36)
Bis(benzonitril)phthalocyaninatoruthenium(II) (37)

307 mg (0.5 mmol) PcRu werden in einem 50-fachen Überschuß des flüssigen Liganden 24 Stunden bei 50-60°C (bzw. 90-100°C) gerührt. Danach wird bei gleicher Temperatur der überschüssige Ligand im Vakuum abdestilliert.

36: blauviolettes Pulver.

$C_{36}H_{22}N_{10}Ru$	Ber.	C	62.15	H	3.19	N	20.13
(695.7)	Gef.	C	61.95	H	3.04	N	19.41

^{1}H-NMR: Abb. 62, S. 117; Tab. 18, S.118.

IR: Abb. 64, S. 119.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 120 m, 167 s, 290 w, 307 m, 335 w, 410 s, 440 s, 517 w, 552 w, 578 m.

TG: Δm (-2 L) = 11.8% (ber.: 11.8%) zwischen 150 und 270°C.

DTA: T_{max} = 255°C, endotherm.

MS(FD): m/e = 614 ([PcRu]$^+$); 1228 ([PcRu]$_2^+$).

UV/VIS: Tab. 19, S. 120.

37: schwarzblaues Pulver

$C_{46}H_{26}N_{10}Ru$	Ber.	C	67.39	H	3.20	N	17.09
(819.9)	Gef.	C	66.69	H	3.20	N	17.34

^{1}H-NMR: Abb. 63, S. 117.

IR: Abb. 65, S. 119.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 135 s, 169 m, 305 m, 406 s, 440 s, 507 s, 549 s, 577 s.

TG: Δm (-2 L) = 24.9% (ber.: 25.1%) zwischen 150 und 320°C.

DTA: T_{max} = 295°C, endotherm.

MS(FD): m/e = 614 ([PcRu]$^+$); 1228 ([PcRu]$_2^+$).

UV/VIS: Tab. 19, S. 120.

8.5.2. Bis(1,4-Dicyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium(II) (38)

In einer Lösung von 3.2 g (25 mmol) 1,4-Dicyanobenzol in 40 ml Chloroform werden 307 mg (0.5 mmol) PcRu suspendiert und das

sofort tiefblau gefärbte Reaktionsgemisch 2-3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert, das Filtrat auf 1/4 des ursprünglichen Volumens eingeengt und mit ca. 25 ml n-Hexan versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit n-Hexan gewaschen und bei 80°C getrocknet.

$C_{48}H_{24}N_{12}Ru$	Ber.	C	66.28	H	2.78	N	19.32
(869.9)	Gef.	C	64.95	H	2.73	N	18.42

^{1}H-NMR: Abb. 66, S. 121, δ [ppm]: 9.31 m (Pc-H^2); 7.99 m (Pc-H^1);
6.80 d, J_{ab} = 8.5 Hz, (H^b);
5.63 d, J_{ba} = 8.5 Hz, (H^a).

IR: Abb. 68, S. 125.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 122 m, 186 w, 2o8 w, 306 m, 400 s, 416 s, 442 s, 514 w, 562 s, 577 s.

TG: Δm (-2 dcb) = 29.5% (ber.: 29.5%) zwischen 205-300°C.

DTA: T_{max} = 295°C, exotherm.

MS(FD): m/e = 1228 ($[PcRu]_2^+$).

UV/VIS: ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 649, 587, 447, 318, 252.
(Cl-Naphthalin) : 648, 550 sh, 587, 450, 343.

8.5.3. (μ-1,4-Dicyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium(II) (39)

70 mg (0.55 mmol) 1,4-Dicyanobenzol werden in 30 ml Aceton gelöst, 307 mg (0.5 mmol) PcRu eingetragen und mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, anschließend einer Acetonextraktion unterworfen. Anschließend wird das blauschwarze Produkt bei 40°C getrocknet. Zur Entfernung von eingeschlossenem Aceton wird die Substanz ca. 12 Stunden im Hochvakuum auf 100°C erhitzt.

$[C_{40}H_{20}N_{10}Ru]_n$	Ber.	C 64.77	H 2.72	N 18.88
(741.7)	Gef.	C 64.58	H 2.80	N 18.61

IR: Abb. 69, S. 125. Raman: Abb. 70, S. 125.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 140 m, 184 m, 303 m, 400 s, 438 s, 575 s.

TG: Δm (-dcb) = 17.0% (ber.: 17.3%) zwischen 220-335°C.

DTA: T_{max} = 310°C, exotherm.

UV/VIS: (Cl-Naphthalin), λ_{max} [nm]: 700 sh, 650, 590 sh, 455, 344.

8.6. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit heterocyclischen N-Donorliganden

8.6.1. Phthalocyaninatobis(s-tetrazin)ruthenium(II) (42)

Zu 247 mg (3 mmol) s-Tetrazin in 30 ml Chloroform werden 307 mg (0.5 mmol) PcRu innerhalb von 10 Minuten portionsweise hinzugegeben. Die sofort tiefblaue Lösung wird ca. eine Stunde bei 70°C Ölbadtemperatur gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird abgesaugt, das Fitrat zur Trockene einrotiert und aus dem Rückstand das überschüssige s-Tetrazin bei ca. 50°C absublimiert. Nach zusätzlichem Trocknen bei 35°C im Hochvakuum (Entfernung von ins Kristallgitter eingelagertem Tetrazin) wird 42 als blauschwarzes Pulver erhalten.

$C_{36}H_{20}N_{16}Ru$	Ber.	C 55.60	H 2.59	N 28.82
(777.7)	Gef.	C 56.29	H 2.58	N 27.56

^{1}H-NMR: Abb. 75, S. 131; Tab. 20, S. 130.

^{13}C-NMR, (100.6 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]: 143.96 (Pc-C^4);
139.62 (Pc-C^3);
129.20 (Pc-C^1);
122.11 (Pc-C^2)
159.55 und 156.19 (tz-C^a,C^b).

IR: Abb. 76, S. 135.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 150 w,173 w, 193 sh, 199 w, 218 sh,
237 m, 271 m, 287 sh, 307 w, 324 m, 397 s,
517 w, 577 m, 658 w.

TG/DTA: Tab. 21, S. 137.

UV/VIS ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 307, 583, 637.

8.6.2. Bis(1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan)-phthalocyaninato-ruthenium(II) (41)

614 mg (1 mmol) PcRu werden mit 4.5 g (40 mmol) des Liganden in einem Schlenkrohr unter Stickstoff ca. sechs Stunden bei 170-175°C im flüssigen Liganden gerührt. Der kalte Schmelzkuchen wird pulverisiert und der überschüssige Ligand bei 60-80°C im Hochvakuum absublimiert. Das dunkelblaue Produkt fällt als $PcRu(dabco)_2 \cdot 1.2$ dabco an. 4.5-stündiges Erhitzen bei 180°C im N_2-Strom entfernt eingelagertes dabco.

$C_{44}H_{40}N_{12}Ru$	Ber.	C	63.07	H	4.81	N 20.06
(837.9)	Gef.	C	62.74	H	4.96	N 19.73

^{1}H-NMR: Abb. 74, S. 131.

^{13}C-NMR, (100.6 MHz, $CDCl_3$), δ [ppm]: 143.94 (Pc-C^4),
141.09 (Pc-C^3),
128.07 (Pc-C^1),

121.53 (Pc-C^2),

46.00 u. 44.58 (dabco-C^a,C^b).

IR: Abb. 78, S. 135.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 125 w, 157 w, 173 w, 188 m, 196 sh,
208 m, 306 w, 329 w, 353 w, 447 s, 517 w,
576 s.

TG/DTA: Tab. 21, S. 137.

UV/VIS ($CHCl_3$), λ_{max} [nm]: 312, 377, 572 sh, 623.

8.6.3. Phthalocyaninato(μ-s-tetrazin)ruthenium(II) (44)

In eine Lösung von 390 mg tz (4.75 mmol) in 30 ml Chloroform werden 307 mg (0.5 mmol) PcRu eingetragen und die Suspension 24 Stunden bei 70°C im verdunkelten Reaktionskolben gerührt. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform extrahiert und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet.
Ausbeute: 150 mg (43%), violettes Pulver.

$[C_{34}H_{18}N_{12}Ru]_n$	Ber.	C	58.70	H	2.61	N	24.16
(695.7)	Gef.	C	57.84	H	2.69	N	23.80

IR: Abb. 79, S. 135. TG/DTA: Tab.21, S. 137.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 176 m, 230 m, 304 w, 319 m, 390 s, 439 m,
576 m.

UV/VIS ($BaSO_4$), λ_{max} [nm]: 300, 365, 580 sh, 680.

8.6.4. (μ-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan)phthalocyaninato-
ruthenium(II) (43)

Methode a): analog 8.6.3.

Methode b): 41 wird in einem Inertgasstrom langsam (ca. 2K/min)

auf 400°C erhitzt. Nach Erreichen der Endtemperatur wird abgekühlt. Man erhält 43 in quantitativer Ausbeute als blaues Pulver.

$[C_{38}H_{28}N_{10}Ru]_n$	Ber.	C 62.89	H 3.89	N 19.30
(725.8)	Gef.	C 63.01	H 3.95	N 19.57

IR: Abb. 79, S. 135.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 149 w, 165 s, 200 w, 249 w, 304 w, 325 w, 440 s, 115 w, 576 s.

TG/DTA: Tab. 21, S. 137.

UV/VIS ($BaSO_4$), λ_{max} [nm]: 325, 375, 585, 650.

8.7. Bis(1,4-dithian)phthalocyaninatoeisen(II) (45)

284 mg (0.5 mmol) PcFe werden in einem Schlenkrohr mit 1.2 g (10 mmol) 1,4-Dithian vermischt und unter Stickstoff 40 Stunden bei 130°C die Schmelze gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Schmelzkuchen zerkleinert und entweder mit ca. 250 ml Ether ausgewaschen und der Rückstand bei 70°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet, oder der überschüssige Ligand im Vakuum bei 50°C im Hochvakuum absublimiert.

dunkelgrünes Pulver

$C_{40}H_{32}N_8S_4Ru$	Ber.	C 59.40	H 3.99	N 13.85	S 15.86
(808.8)	Gef.	C 59.21	H 4.07	N 13.74	S 15.83

IR: Abb. 80, S. 140. Raman: Abb. 71, S. 140.

TG: Δm (-2 dt) zwischen 120 und 260°C ($\Delta m_{ber.}$: 29.7 %, $\Delta m_{gef.}$: 29.4%).

DTA: T_{max} = 200°C, endotherm.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 133 w, 148 sh, 154 m, 174 w, 180 w, 190 w, 222 m, 243 w, 303 m, 325 m, 390 m, 442 m, 448 sh, 490 m, 518 m, 526 sh, 574 s.

Mößbauer: Abb. 82, Tab. 22 , S. 142.

UV/VIS ($BaSO_4$) λ_{max} [nm]: 385, 570 sh, 700.

8.8. Phthalocyaninatoruthenium(II)-Komplexe mit Ethylendiamin (en) als axialer Ligand

8.8.1. Bis(ethylendiamin)phthalocyaninatoruthenium(II) (46)

454 mg (o.74 mmol) PcRu werden in einem Soxhlet-Extraktor mehrere Stunden mit ca. 30 ml Ethylendiamin extrahiert. Nach dem Erkalten wird der tiefblaue Extrakt mit ca. 50 ml Ethanol versetzt und nach dem Abscheiden kristalliner violetter Plättchen abgesaugt. Der Rückstand wird mit wenig Ethanol gewaschen und eine Stunde bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 525 mg (89%) $PcRu(en)_2 \cdot 1.38\ EtOH$

$C_{38.76}H_{40.28}N_{12}O_{1.38}Ru$	Ber.	C 58.38	H 5.09	N 21.08
(797.4)	Gef.	C 57.52	H 5.08	N 20.87

IR: Abb. 83, S. 145. FIR: Abb. 14, S. 40.

TG/DTA: Δm (-1.38 EtOH) zwischen 85 und 180°C ($\Delta m_{ber.}$: 8.0%, $\Delta m_{gef.}$: 8.0); T_{max} = 135°C, endotherm.

Δm (-en/4) zwischen 180 und 240°C ($\Delta m_{ber.}$: 3.8%, $\Delta m_{gef.}$: 3.6%); T_{max} = 220°C, endotherm.

Δm (-en/4) zwischen 240 und 340°C ($\Delta m_{ber.}$: 3.8%, $\Delta m_{gef.}$: 4.0%); T_{max} = 265°C, exotherm.

Δm (-en) zwischen 340 und 480°C ($\Delta m_{ber.}$: 7.5%, $\Delta m_{gef.}$: 7.7%); T_{max} = 465°C, endotherm.

8.8.2. (μ-Ethylendiamin)phthalocyaninatoruthenium(II) (47)

84 mg (0.5 mmol) 46 werden zunächst ca. vier Stunden bei 120°C, dann ca. 24 Stunden bei 220°C im Hochvakuum gehalten. Man erhält 47 in quantitativer Ausbeute als blauviolette Plättchen.

$[C_{34}H_{24}N_{10}Ru]_n$	Ber.	C	60.62	H	3.59	N	20.79
(673.7)	Gef.	C	59.77	H	3.68	N	20.26

IR: Abb. 84, S. 147.

FIR (PE), $\tilde{\nu}$[cm^{-1}]: 123 w, 151 s, 173 sh, 181 s, 303 m, 320 sh, 330 m, 343 m, 440 s, 575 m.

8.9. Bis(bis-triphenylphosphiniminium)[bis-cyano(phthalocyaninato)ruthenium(II)] (48b)
Bis(bis-triphenylphosphiniminium)[phthalocyaninato-(bis-thiocyanato)ruthenium(II)] (49)

Zu einer Lösung von 244 mg Kaliumcyanid bzw. 342 mg Kaliumthiocyanat (3.75 mmol) in 10 ml Ethanol werden 153 mg (0.25 mmol) PcRu hinzugegeben und 45 Minuten unter Rückfluß gerührt. Aus der abgekühlten, durch einen Filter (Porengröße 0.45 μ) gepressten Lösung kann 48b bzw. 49 durch Zugabe von (PNP)Cl ausgefällt werden. Zur Abtrennung des entstandenen KCl wird der abzentrifugierte Rückstand in 10 ml Dichlormethan gelöst, filtriert und das Filtrat mit Ether bis zur beginnenden Auskristallisation versetzt. Danach wird das Produkt abfiltriert, mit Ether gewaschen

und bei 50°C im Vakuum getrocknet.

48b: 240 mg (52 %) violette Kristalle.

$C_{110}H_{88}N_{12}O_2P_4Ru$	Ber.	C 72.00	H	4.83	N	9.16
(1835.0)	Gef.	C 71.82	H	4.99	N	9.17

IR: Abb. 86, S. 149.

TG: Δm (-2 EtOH) = 4.6% (ber.: 5.0%) zwischen 70 und 150°C, ab 350°C nicht zuordenbare Zersetzungsstufe.

49: schwarzviolettes Pulver

$C_{106}H_{76}N_{12}O_2P_4RuS_2$	Ber.	C 70.46	H	4.24	N	9.30	S	3.55
(1806.9)	Gef.	C 69.42	H	3.79	N	9.07	S	3.97

IR: Abb. 87, S. 149.

TG: ab 340°C nicht zuordenbare Zersetzungsstufe.

8.10. Phthalocyaninato(μ-thiocyanato)eisen(III) (52)

302 mg (0.5 mmol) PcFeCl werden in einer Lösung von 800 mg (3.5 mmol) KSCN in einem 60 ml 1:1 Gemisch Wasser/Aceton suspendiert und fünf Tage bei einer Ölbadtemperatur von 120°C gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, anschließend mit Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

$[PcFeSCN \cdot H_2O]_n$

$[C_{33}H_{18}N_9FeOS]_n$	Ber.	C	61.50	H	2.82	N	19.56	S	4.98
(644.5)	Gef.	C	61.67	H	2.84	N	19.77	S	5.21

IR: Abb. 89, S. 153.

FIR (PE), $\tilde{\nu}[cm^{-1}]$: 107 w, 129 w, 179 m, 268 m, 351 m, 392 m, 435 m, 462 m, 520 m, 664 m.

TG/DTA: Δm ($-H_2O$) = 2.5% (ber.: 2.8%) zwischen 90 und 155°C; endotherm

Δm (-SCN) = 8.6% (ber. : 9.0%) in drei Stufen zwischen 155 und 500°C, endotherm

TG-Rückstand : β-PcFe (IR).

Mößbauer: δ = 0.14(8) mm/s; ΔE_Q = 3.29(9) mm/s.

Pulver-Röntgenbeugungsdaten [pm]: 328, 694, 1034.

8.11. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Iod-Dotierung der Polymeren 30a, 31a, 32, 35a, 39, 43, 44, 53 und 54

8.11.1. Heterogene Verfahren

Methode A:

Eine abgewogene Menge des Polymers und die entsprechende abgewogene Menge Iod wird in einem Mörser unter Zusatz einiger Tropfen Benzol ca. fünf Minuten verrieben, bis das Benzol verdampft ist. Dieses Verfahren wird zwei bis dreimal wiederholt. Anschließend wird das Produkt ca. eine Stunde im Stickstoffstrom bei 80-90°C getrocknet.

Methode B:

1. Eine abgewogene Menge Iod wird in ca. 15 ml Chloroform gelöst. Hierin wird die abgewogenen Menge des Polymers suspendiert und ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zentrifugieren wird der Festkörper von der, zum Teil noch iodhaltigen, Lösung abgetrennt und zwei bis dreimal mit Benzol gewaschen. Anschließend wird ca. eine Stunde bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom getrocknet.

2. Statt mit Benzol wird einmal mit Chloroform anschließend zweimal mit Petrolether 30/50 gewaschen. Anschließend wird ca. eine bis drei Stunden bei 80°C im Stickstoffstrom getrocknet.

Methode C:

200 mg der zu dotierenden Verbindung werden in einer Kristallisierschale in möglichst dünner Schicht 5 bis 25 Tage in einer Iodkammer aufbewahrt. Das Pulver wird in dieser Zeit mehrfach umgeschichtet. Anschließend wird das Produkt 48 Stunden bei 50°C im Vakuum gehalten.

Methode D:

100 mg $[PcFe(Me_4dib)]_n$ werden in ca. 25 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung über eine Fritte in eine wässrige I_2/I^--Lösung abgesaugt. Der entstandene Niederschlag wird ebenfalls abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen, anschließend mit Petrolether 30/50 gewaschen und ca. 15 Stunden bei 50°C im Hochvakuum getrocknet.

8.11.2. Homogenes Verfahren

0.5 mmol des Metallmakrocyclus werden in einer Lösung von 0.55 mmol des Brückenliganden in 7 ml Chlorbenzol suspendiert und hierzu eine abgewogene Menge an Iod hinzugegeben. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wird abgesaugt, mit Hexan, dann Aceton und anschließend nochmals mit Hexan gewaschen und das Produkt 10 Stunden bei 50°C im Hochvakuum getrocknet. Ca. 70% des eingesetzten Iods werden in die Verbindung eingelagert.

9. LITERATUR UND ANMERKUNGEN

1) P.J. Flory, Pure Appl. Chem., 50, 255 (1978).

2) A.R. Blythe (Hrsg.), "Electrical Properties of Polymers", Cambridge University Press, Cambridge 1980.

3) D. Feuge, Österr. Chemie Zeitschrift, 1984, 139.

4) H.J. Mair, Kunststoffe, 73, 516 (1983).

5) L. Brehmer, V. Steinbach, H. Höft, S. Kleber, Acta Polymerica, 34, 363 (1983).

6) J.J. Regan, Plastic Technol., 26, 71 (1980).

7) D.R. Bodnar, H.W. Denny, Mod. Plast., 57, 111 (1980).

8) H. Naarmann, Angew. Makromol. Chem., 109/110, 295 (1982).

9) H. Münstedt, Plastverarbeiter, 34, 833 (1983).

10) G. Weddigen, Phys. Unserer Zeit, 14, 98 (1983).

11a) H.-D. Feucht, W. Plundrich, Angew. Makromol. Chem., 122, 123 (1984).

b) H.-D. Feucht, W. Preidel, Angew. Makrom. Chem., 122, 137 (1984).

c) H.D. Feucht, W.-D. Domke, Angew. Makrom. Chem., 126, 1 (1984).

12) S. Roth, K. Menke, Kunststoffe, 73, 520 (1983).

13a) S.N. Chen, A.J. Heeger, Z. Kiss, A.G. MacDiarmid, S.C. Gau, D.L. Peebles, Appl. Phys. Lett., 36, 96 (1980).

b) M. Ozaki, D.L. Peebles, B.R. Weinberger, C.K. Chiang, S.C. Gau, A.J. Heeger und A.G. MacDiarmid, Appl. Phys. Lett., 35, 83 (1979).

14) J. Tsukamoto, H. Ohigaschi, K. Matsumura, A. Takahashi, Synth. Metals, 4, 177 (1982).

15) A.J. Frank, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 83, 341 (1982).

16a) A.G. MacDiarmid., R.B. Kaner, R.J. Mammone, A.J. Heeger, J. Phys., Colloq., 1983 (C3), 543.

b) P.J. Nigrey, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 83, 309 (1982).

c) P.J. Nigrey, D. MacInnes, D.P. Nairns, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J. Electrochem. Soc., 128, 1651 (1981).

17) H. Münstedt, Chem. Prod., 12, 88 (1983).

18) F. Beniere, D. Boils, H. Canepa, J. Franco, A. Lecorre, J.P. Louboutin, J. Phys., Colloq., 1983 (C3), 567.

19) H. Meier, W. Albrecht. U. Tschirwitz, Angew. Chem., 84, 1077 (1972).

20) R. Noufi, D. Tench, L.F. Warren, J. Electrochem. Soc., 127, 2311 (1981).

21) C.B. Duke, H.W. Gibson in Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 18, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1982, S. 755.

22) P.M. Grant, T. Tani, W.D. Gill, M. Krounbi, T.C. Clarke, J. Appl. Phys., 52, 869 (1981).

23a) F.L. Carter (Hrsg.), "Molecular Electronic Devices", Marcel Dekker Inc., New York, Basel 1982.

b) R.W. Munn, Chem. Brit., 20, 518 (1984).

24) N.F. Mott, E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Oxford University Press, Oxford 1979.

25) A.R. Ubbelohde, Synth. Met., 1, 13 (1979/1980).

26) E. Berkcan, L.N. Cooper, J. Less Comm. Met., 62, 349 (1978).

27a) W.A. Little, J. Less Common Met., 62, 361 (1978).

b) W.A. Little in H.-J. Keller (Hrsg.), "Low-Dimensional Cooperative Phenomena", Plenum Press, New York, London 1975.

28) J. Bardeen, J. Less Common Met., 62, 447 (1978).

29) W.A. Little, Phys. Rev., 134A, 1416 (1964).

30) A.F. Garito, A.J. Heeger, Acc. Chem. Res., 7, 232 (1974).

31a) H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 578.

b) C.K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977).

c) C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, H.Shirakawa, J. Am. Chem. Soc., 100, 1013 (1978).

32) D. Jerome, A. Mazaud. M. Ribault, K. Bechgaard, J. Phys. Lett., 41, L95 (1980).

33) S.S.P. Parkin, E.M. Engler, R.R. Schumaker, R. Lagier, V.Y. Lee, J. Voiron, K. Carneiro, J.C. Scott, R.L. Greene, J. Physique, 44, C3-791 (1983).

34) K. Bechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, J.C. Scott, J. Am. Chem. Soc., 103, 2440 (1981).

35) R.C. Lacoe, P.M. Chaikin, F. Wudl, E. Aharon-Shalom, J. Physique, 44, C3-767 (1983).

36) K. Bechgaard, Spektr. Wiss., 9, 38 (1982).

37) S.S.P. Parkin, E.M. Engler, R.R. Schumaker, R. Lagier, V.Y. Lee, J.C. Scott und R.L. Greene, Phys. Rev. Lett., 50, 270 (1983).

38) F. Gutman, L.E. Lyons, "Organic Semiconductors", Wiley & Sons, New York 1967.

39) C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, "Physik", 12. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1974.

40) Ch. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", 4. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München 1976.

41a) Nachr. Chem. Techn., 26, 310 (1978).

b) L. Brehmer, W. Neumann, Acta Polym., 32, 344 (1981).

42) S. Mazumdar, Z.G. Soos, Synth. Met., 1, 77 (1979/80).

43) H. Sixl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 399 (1979).

44) H. Meier, Topics in Current Chem., 61, 85 (1976).

45) W. Buckel, "Supraleitung, Grundlagen und Anwendung" 2. Auflage, Physik-Verlag, Weinheim 1977.

46) E.A. Lynton, "Superconductivity", Methuen & Co, London 1969.

47) M. Weger in J.S. Schilling, R.N. Shelton (Hrsg.), "Physics of Solids under High Pressure", North Holland Publishing Company, 1981.

48a) H.C. Freyhardt, Naturwiss. 67, 390 (1980).

b) V. Oesterreich, Phys. Unserer Zeit, 11 6 (1980).

c) H. Krebs, Z. Naturforsch., 23a, 332 (1968).

d) K. Mendelssohn, Bild Wiss., 6, 219 (1967).

49) J. Bardeen, L.N. Cooper, J.K. Schriefer, Phys. Rev., 108, 1175 (1957).

50a) H. Schirakawa, S. Ikeda, Polym. J., 2, 231 (1971).

b) J. Ito, H. Schirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 11 (1974).

51a) A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, J. Am. Chem. Soc., 100, 1013 (1978).

b) C.K. Chiang, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 407 (1979).

52a) G. Wegner, Z. Naturforsch., 24b, 824 (1969).

b) D. Bloor, Europhys. News, 8(5), 1 (1977).

c) H. Nakanishi, F. Mizutani, M. Kato, K. Hasumi, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 983 (1983).

d) V. Enkelmann, Makromol. Chem., 184, 1945 (1983).

53a) N. Naarmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 427 (1979).

b) L.W. Schacklette, R.R. Chance, D.M. Ivory, G.G. Miller, R.H. Baughman, Synth. Met., 1, 307 (1979).

c) M. Sato, K. Kaeriyama, K. Someno, Makromol. Chem., 184, 2241 (1983).

54a) T.C. Clarke, K.K. Kanazawa, V.Y. Lee. J.F. Rabolt, J.R. Reynolds, G.B. Street, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 20, 117 (1982).

b) J.E. Frommer, R.L. Elsenbaumer, H. Eckhardt, L.W. Schacklette, R.R. Chance, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 107 (1982).

55a) K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 854.

b) K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.F. Kwak, Syth. Met., 1, 329 (1979/80).

c) A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, in J.S. Miller (Hrsg.), "Extended Linear Chain Compounds" Vol.3 , Plenum Press, New York 1983.

d) W. Wernet, M. Monkenbusch, G. Wegner, Makromol. Chem. Rapid Commun., 5, 157 (1984).

56a) R.J. Waltman, J. Bargon, A.F. Diaz, J. Phys. Chem., 87, 1459 (1983).

b) Y. Cao, Q. Wu, K. Guo, R. Qian, Makromol. Chem., 185, 389 (1984).

c) T.-C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger, F. Wudl, Phys. Rev. B, 30, 702 (1984).

57a) F. Wudl, M. Kobayashi, A.J. Heeger, J. Org. Chem., 49, 3382 (1984).

58) F. Wudl, Acc. Chem. Res., 17, 227 (1984).

59) M.R. Bryce, L.C. Murphy, Nature, 309, 119 (1984).

60) B. Morosin, Phys. Lett., A53, 455 (1975).

61) A.E. Underhill, M.M. Ahmad, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 67.

62) T. Yamamoto, K.-I. Sanechika, A. Yamamoto, M. Katada, I. Motoyama, H. Sano, Inorg. Chim. Acta, 73, 75 (1983).

63) K. Krogmann, Angew. Chem., 81, 10 (1969).

64) A.E. Underhill, D.M. Watkins, Chem. Soc. Rev., 9, 429 (1980).

65) J.M. Williams, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 26, 235 (1983).

66) F.P. Burt, J. Chem. Soc., 1910, 1171.

67a) R.L. Greene, G.B. Street, L.J. Suter, Phys. Rev. Lett., 34, 577 (1975).

b) M.M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, Chem. Rev. ,79,1 (1979).

68) M. Hanack, Nachr. Chem. Tech., 28, 632 (1980).

69) P. Calvert, Nature, 284, 213 (1980).

70) J. Mort, Adv. Phys., 29, 367 (1980).

71) K.J. Wynne, G.B. Street, Naval Res. Rev., 33, 38 (1981).

72) G.B. Street, T.C. Clarke, IBM J. Res. Develop., 25, 51 (1981).

73) G. Wegner, Angew. Chem., 93, 352 (1981).

74) D.J. Sandmann, J. Electr. Mat., 10, 173 (1981).

75) M.L. Khidekel, E.L. Zhilyaeva, Synth. Met., 4, 1 (1981).

76) P. Sayer, M. Gouterman, C.R. Connel, Acc. Chem. Res., 15, (1982).

77) K.J. Wynne, G.B. Street, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 23 (1982).

78) J.A. Ibers, L.J. Pace, J. Martinsen, B.M. Hoffman, Struct. Bonding, 50, 1 (1982).

79) K. Bechgaard, D. Jérome, Spektr. Wiss., 9, 38 (1982).

80) M. Hanack, G. Pawlowski, Naturwiss., 69, 266 (1982).

81) S. Roth, K. Menke, Kunststoffe, 73, 520 (1983).

82) D. Wöhrle, Adv. Polym. Sci., 50, 47 (1983).

83) B.M. Hoffman, J.A. Ibers, Acc. Chem. Res., 16, 15 (1983).

84) T.J. Marks, J. Polym. Sci., 70, 1 (1983).

85) S. Roth, K. Menke, Naturwiss., 70, 550 (1983).

86) H. Shirakawa, Bunseki,1983, 759 (CA 99-24-195661).

87) M. Hanack, Chimia, 37, 238 (1983).

88) K. Menke, Chem. Unserer Zeit, im Druck (1985).

89) W.A. Little (Hrsg.), "Proceedings of the International Conference on Organic Superconductors", J. Polym, Sci., C29, 1970.

90) G. Adler (Hrsg.), "Organic Solid State Chemistry", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 50, 1979.

91) S. Barisic, A. Bjelis, J.R. Cooper, B. Leontic (Hrsg.), "Quasi One Dimensional Conductors, Lecture Notes in Physics", 96, Springer, New York, 1979.

92) K. Carneiro (Hrsg.), "Proceedings from the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals", Chem. Scripta, 17, (1981).

93) G.J. Dienes, M.M. Labes, G.H. Brown, R. Comes, F. Wudl, A.J. Epstein, E.M. Conwell (Hrsg.), "Proceedings of the International Conference on Low Dimensional Conductors", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vols. 77,79,81,83,86 (1982).

94) "Symposium on Conducting Polymers", Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 73-138 (1982).

95) G.J. Dienes, M.M. Labes, G.H. Brown, R. Comes, F. Wudl, G. Adler (Hrsg.) "Proceedings of the Sixth International Conference on the Organic Solid State", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vols. 93,96 (1983).

96) "Colloque International du CNRS sur la Physique et la Chimie des Métaux Synthétiques et Organiques, Les Arcs", J. Phys., Colloq. C3, (1983).

97) G.J. Dienes, M.M. Labes, G.H. Brown, R. Comes, F. Wudl, D.J. Sandman, P. Cukor (Hrsg.), "Proceedings of the Symposium on Order in polymeric Materials", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vols. 105,106 (1984).

98) C. Pecile, G. Zerbi, R. Bozio, A. Girlando (Hrsg.), "Proceedings of the International Conference on the Physics and Chemistry of Low-Dimensional Synthetic Metals", Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vols. 117,118 (1985).

99) Y. Okamoto, W. Brenner, Organic Semiconductors, Reinhold Publ., New York 1964.

100) A.W. Toptschijew (Hrsg.), "Organische Halbleiter", Akademie Verlag, Berlin 1966.

101) H. Maier, "Organic Semiconductors", Verlag Chemie, Weinheim 1974.

102) K. Masuda, M. Silver (Hrsg.), "Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors", Plenum Press, New York 1974.

103) H.G. Schuster (Hrsg.), "One-Dimensional Conductors, Lecture Notes in Physics", 34, Springer, New York 1975.

104) H.J. Keller (Hrsg.), "Low Dimensional Cooperative Phenomena", NATO ASI Ser. 7B, Plenum Press, New York 1975.

105) H.J. Keller (Hrsg.), "Chemistry and Physics of One Dimensional Metals", Plenum Press, New York 1977.

106) L. Päl, G. Gruner, A. Janossy, J. Solyom (Hrsg.), "Organic Conductors and Semiconductors", Lecture Notes in Physics, 65, Springer, New York, 1977.

107) J.S. Miller, A.J. Epstein (Hrsg.), "Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials", Ann. N.Y. Acad. Sci., 313, New York 1978.

108) T.J. Devreese, R.P. Evrard, V.E. Van Doren (Hrsg.), "Highly Conducting One-Dimensional Solids", Plenum Press, New York 1979.

109) N.F. Mott, E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2. Ed., Claredon Press, Oxford 1979.

110) W.E. Hatfield (Hrsg.), "Molecular Metals", Plenum Press, New York 1979.

111) L. Alcacér (Hrsg.), "The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids", D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1980.

112) R.B. Seymour (Hrsg.), "Polymers Science and Technology, Vol. 15, Conductive Polymers", Plenum Press, New York 1981.

113) C. Hamann, J. Klein, H. Burghardt (Hrsg.), "Organische Leiter", Halbleiter und Photoleiter", F. Vieweg, Braunschweig 1981.

114) J. Mort, G. Pfister (Hrsg.), "Electronic Properties of Polymers", J. Wiley and Sons, New York 1982.

115) J.S. Miller (Hrsg.), "Extended Linear Chain Compounds", Vols. 1-3, Plenum Press, New York 1982,1983.

116) J. Ladik, J.M. Andre, M. Seel (Hrsg.), "Quantum Chemistry of Polymers - Solid State Aspects", NATO ASI Ser. C Vol. 123, D Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1984.

117) J. Simon, J.-J. Andre, "Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, New York 1985.

118) M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in: T.S. Skotheim (Hrsg.), "Handbook on Conducting Polymers", Marcel Dekker, New York 1985.

119) D. Wöhrle, Adv. Polym. Sci., 50, 45 (1983).

120a) A.A. Berlin, Russ. Chem. Rev., 48, 1125 (1979).

b) A.A. Berlin, A.L. Sherle, Inorg. Macromol. Rev., 1, 235 (1971).

121) H. Inoue, Y. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 684 (1968).

122a) B.S. Wildi, J.E. Katon, J. Pol. Chem., A2, 4709 (1964).

b) A. Epstein, B. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 325 (1960).

123) B. Honigmann, H.U. Lenne, R. Schrödel, Z. Kristall., 122, 185 (1965).

124) loc. cit 38), Tab. 8.2-8.4.

125) K.J. Beales, D.D. Eley, D.J. Hazeldine, T.F. Palmer in:

"Katalyse an Phthalocyaninen", H. Kropf, F. Steinbach (Hrsg.), S. 1, Thieme, Stuttgart 1973.

126) D.D. Eley, Nature, 162, 819 (1948).

127) A.T. Wartanjan, Zh. Fiz. Khim., 22, 769 (1948).

128a) K. Ukei, Acta Cryst., B29, 2290 (1973).

b) Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, Acta Cryst., B38, 766 (1982).

129a) J.L. Petersen, C.J. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M Hoffman, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 99, 286 (1977).

b) C.J. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffmann, T.J. Marks, Science, 200, 47 (1978).

c) C.J. Schramm, R.P. Scaringe, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 102, 6702 (1980).

130a) J. Martinsen, R.L. Greene, S.M. Palmer, B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 105, 677 (1983).

b) W.B. Euler, M.E. Melton, B.M. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 104, 5966 (1982).

131) J. Martinsen, L.J. Pace, T.E. Phillips, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 104, 83 (1982).

132a) T.E. Philips, B.M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 99, 7734 (1977).

b) T.E. Philips, R.P. Scaringe, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 102, 3435 (1980).

c) C.J. Schramm, R.P. Scaringe, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 102, 6702 (1980).

133a) L.J. Pace, J. Martinsen, A. Ulman, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 105, 2612 (1983).

b) L.J. Pace, A. Ulman, J.A. Ibers, Inorg. Chem., 21, 199 (1982).

134) S.K. Wright, C.J. Schramm, T.E. Phillips, D.M. Scholler, B.M. Hoffman, Synth. Met., 1, 43 (1979/80).

135) L.-S. Lin, T.J. Marks, C.R. Kannewurf, J.W. Lyding, M.S. McClure, M.T. Ratajack, T.C. Wang, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 954.

136) Y.-M. Wuu, S.-M. Peng, H. Chang, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 839 (1980).

137) W.E. Hatfield in loc cit. 117.

138a) M. Hunziker, B. Hilti, G. Rihs, Helv. Chim. Acta, 64, 82 (1981).

b) M. Hunziker, H. Loeliger, G. Rihs, B. Hilti, Helv. Chim. Acta, 64, 2544 (1981).

139a) A. Gleizes, T.J. Marks, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 97, 3545 (1975).

b) M. Cowie, A. Gleizes, G.W. Grynkewwich, D.W. Kalina, M.S. McClure, R.P. Scaringe. R. Teitelbaum, S.L. Ruby, J.A. Ibers, C.W. Kannewurf, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 2921 (1979).

140) M.H. Whangbo, K.R. Stewart, Isr. J. Chem., 23, 133 (1983).

141a) C.L. Honeybourne, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 744.

b) C.L. Honeybourne, J. Phys. Chem. Solids, 45, 433 (1984).

142) E. Canadell, S. Alvarez, Inorg. Chem., 23, 537 (1984).

143) D.J. Sandman, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 50, 235 (1979).

144a) W.E. Kroenke, L.E. Sutton, R.D. Joyner, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 2, 1064 (1963).

b) J.E. Owen, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 334 (1962).

145) C.J. Schramm. Ph. D. Thesis, Nordwestern University, Evanston, Il., USA, 1979.

146) K.F. Schoch, B.R. Kundalkar, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 7071 (1979).

147) C.W. Dirk, K.F. Schoch,Jr., T.J. Marks, in loc. cit. 117, S. 209.

148) C.W. Dirk, E.A. Mintz, K.F. Schoch, Jr., T.J. Marks, in C.E. Carraher, J.E. Sheats, C.U. Pittman (Hrsg.), "Advances in Organometallic and Inorganic Polymer Science", Marcel Dekker, New York, Basel, 1982, S. 275.

149a) B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 124 (1982).

b) C.W. Dirk, T. Inabe, J. W. Lyding, K.F. Schoch,Jr., C.R. Kannewurf, T.J. Marks, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 70, 1 (1983).

150) T. Inabe, C.R. Kannewurf, J.W. Lyding, M.K. Moguel, T.J. Marks, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 93, 355 (1983).

151) B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch,Jr., C.R. Kannewurf, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 105, 1551 (1983).

152a) G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 175, 174 (1974).

b) H. Hartmann, G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 176, 1919 (1975).

153) T.J. Marks, K.F. Schoch, B.R. Kundalkalar, Synth. Met., 1, 337 (1979/80).

154) C.W. Dirk, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, Org. Coat. Plast. Chem., 43, 646 (1980).

155) C.W. Dirk, E.A. Mintz, K.F. Schoch, T.J. Marks, J. Macromol. Sci. Chem., A16, 275 (1981).

156) C.W. Dirk, T. Inabe, K.F. Schoch,Jr., T.J. Marks., J. Am. Chem. Soc., 105, 1539 (1983).

157) M.C. Böhm, Phys. Lett., 99a, 239 (1983).

158) J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, Z. Naturforsch., 38b, 378 (1983).

159) J. Metz, Dissertation, Universität Tübingen, 1983.

160) G. Pawlowski, Dissertation, Universität Tübingen, 1981.

161) K. Fischer, M. Hanack, Chem. Ber., 116, 1860 (1983).

162a) P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne, M.E. Kenney, J. Macromol. Sci. Chem., A16, 299 (1981).

b) R.S. Nohr, P.M. Kuznesof, K.J. Wynne, M.E. Kenney, P.G. Siebenmann, J. Am. Chem. Soc., 103, 4371 (1981).

163) K.J. Wynne, R.S. Nohr, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 243 (1982).

164a) R.S. Nohr, P. Brant, D. Weber, K.J. Wynne, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 129 (1982).

b) P.Brant, R.S. Nohr, K.J. Wynne, D.C. Weber, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 255 (1982).

165) R.S. Nohr, K.J. Wynne, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 1210.

166) L.A. Schechtman, M.E. Kenney, Proc. Electrochem. Soc., 83, 340 (1983).

167a) T. Zipplies, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc., im Druck.

b) T. Zipplies, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1984.

168) C.W. Dirk, T.J. Marks, Inorg. Chem., 23, 4325 (1984).

169) G. Meyer, D. Wöhrle, Mat. Sci., 7, 265 (1981).

170) W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, M. Hanack, Z. Kristall., 159, 173 (1982).

171a) A. Datz, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1981.

b) W. Hiller, J. Strähle, A. Datz, M. Hanack, W.E. Hatfield, L.W. ter Haar, P. Gütlich, J. Am. Chem. Soc., 106, 329 (1984).

172) M. Hanack, F.F. Seelig, J. Strähle, Z. Naturforsch., 34a, 983 (1979).

173) F.F. Seelig, Z. Naturforsch., 34a, 986 (1979).

174) U. Renner, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1984.

175) H.J. Schulze, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1981.

176) R. Taube, H. Drews, Z. Anorg. Allg. Chem., 429, 5 (1977).

177a) K. Mitulla, Dissertation, Universität Tübingen, 1981.

b) M. Hanack, K. Mitulla, O. Schneider, Chemica Scripta, 17, 139 (1981).

c) K. Mitulla, M. Hanack, Z. Naturforsch., 35b, 1111 (1980).

178) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, Chem. Ber., 115, 2836 (1982).

179) M. Hanack, W. Kobel. J. Metz. M. Mezger, G. Pawlowski, H.-J. Schulze, L.R. Subramanian, Mat. Sci., 7, 185 (1981).

180a) M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski, L.R. Subramanian, J. Organomet. Chem., 204, 315 (1981).

b) M. Hanack, K. Mitulla, G. Pawlowski, L.R. Subramanian, Angew. Chem., 91, 343 (1979).

181) W. Hiller, J. Strähle, M. Hanack, K. Mitulla, Liebigs Ann. Chem., 1980, 1946.

182) W. Koch, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1980.

183) M. Hanack, K. Fischer, Synt. Metals, 10, 347 (1985).

184) Vergl. hierzu die ausführliche Literaturliste in loc. cit. 118.

185) J. Koch, Dissertation, Universität Tübingen, 1984.

186a) A. Datz, J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, Synth. Met., 9, 31 (1984).

b) J. Metz, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc., 105, 828 (1983).

c) O. Schneider, M. Hanack, Z. Naturforsch., 39b, 265 (1984).

d) M. Hanack, X. Münz, Synth. Met., 10, 357 (1985).

e) C. Hedtmann-Rein, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1984.

187a) F.F. Seelig, Z. Naturforsch., 37a, 1158 (1982).

b) F.F. Seelig, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 285 (1982).

188) K.M. Smith (Hrsg.), "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier, New York 1976.

189) F.H. Moser, A.L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold, New York 1963.

190) A.B.P. Lever, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 27 (1965).

191) G. Booth, "Phthalocyanines", in: K. Venkataraman (Hrsg.), "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol.5, Academic Press, New York 1971.

192) R. Sappok, "Phthalocyanine", in: "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 18, S. 501, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

193) L.J. Boucher in: G.A. Melson (Hrsg.), "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", S. 461, Plenum Press, New York 1979.

194) B.D. Berezin, O.I. Koifman, Russ. Chem. Rev., 49, 1188 (1980).

195) K. Kasuga, M. Tsutsui, Coord. Chem. Rev., 32, 67 (1980).

196) B.D. Berezin, "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley, Chichester 1981.

197) A. Braun, J. Tcherniac, Chem. Ber., 40, 2709 (1907).

198a) R.P. Linstead, Ber., 72, 93 (1939).

b) G.E. Ficken, R.P. Linstead, E. Stephen, M. Whalley, J. Chem. Soc., 1958, 3879.

199a) G. Pawlowski, M. Hanack, Synthesis, 1980, 287.

b) G. Pawlowski, M. Hanack, Synth. Comm., 11, 351 (1981).

200) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, Inorg. Chem., 23, 1065 (1984).

201) F. Baumann, B. Bienert, G. Rosch, H. Vollmann, H. Wolf, Angew. Chem., 68, 133 (1956).

202) C.E. Dent, R.P. Linstead, A.R. Lowe, J. Chem. Soc., 1934, 1033.

203a) J.M. Robertson, C.E. Dent, Nature, 135, 506 (1935).

b) J.M. Robertson, J. Woodward, J. Chem. Soc., 1937, 219.

c) J.M. Robertson, J. Woodward, J. Chem. Soc., 1940, 36.

204) O. Kennard, D.G. Watson, F.H. Allen, S.M. Weeds (Hrsg.), "Molekular Structures and Dimensions", Vol.1-12, Class 49, Bohn, Scheltema & Holkewa Publishing Company, Utrecht.

205) W.E. Bennett, D.E. Broberg, N.C. Baenziger, Inorg. Chem., 12, 930 (1973).

206a) A. Gieren, W. Hoppe, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 413.

b) T. Kobayashi, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto, 56, 204 (1978).

207a) V.W. Day, T.J. Marks, W.A. Wachter, J. Am. Chem. Soc., 97, 4519 (1975).

b) T.J. Marks, D.R. Stojakovic, J. Am. Chem. Soc., 100, 1695 (1978).

208a) C.J. Brown, J. Chem. Soc. A, 1968, 2488.

b) C.J. Brown, J. Chem. Soc. A, 1968, 2494.

209) E.A. Lawton, J. Phys. Chem., 62, 384 (1958).

210a) C.E. Dent, R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1934, 1027.

b) R.P. Linstead, F.T. Weiss, J. Chem. Soc., 1950, 2981.

211) T.G. Spiro (Hrsg.), "Metal Ion Activation of Dioxygen", Wiley, New York 1980.

212) G.E. Ficken, R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1952, 4847.

213) R. Taube, H. Drews, R. Steinborn, Z. Chem., 18, 425 (1978).

214a) C.J. Hoffmann, Quart. Rev., 18, 113 (1964).

b) H.J. Hovel (Hrsg), "Semiconductors and Semimetals, Solar Cells", Vol. 2, Academic Press, New York, 1975.

215) H. Kropf, F. Steinbach (Hrsg.), "Katalyse an Phthalocyaninen", Thieme, Stuttgart 1973.

216a) R.R. Hautala, R.B. King, C. Kutal, "Solar Energy", Humana Press, Clifton 1979.

b) M. Martin, J.-J. Andre, J. Simon, Nouv. J. Chim., 5, 485 (1981).

217) P.A. Barrett, C.E. Dent, R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1936, 1719.

218) T.V. Korol`Kova, A.N. Zakharov, B.V. Romanovski, Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2 : Khim., 25, 362 (1984).

219) F. Calderazzo, G. Pampaloni, D. Vitali, G. Pelizzi, I. Collamati, S. Frediani, A.M. Serra, J. Organomet. Chem., 191, 217 (1980).

220) R.Taube, H. Drevs, DDR Pat. 131932 (1978); Chem. Abstr., 91, P20 512a (1979).

221) G.V. Ouedraogo, M. Mossoyan-Deneux, D. Benlian, C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 286, 517 (1978)

222) E.G. Meloni, L.R. Ocone, B.P. Block, Inorg. Chem., 6, 424 (1967).

223) O. Schneider, Dissertation, Tübingen 1983.

224) W. Kobel, Dissertation, Tübingen 1983.

225a) P.C. Krueger, Ph. D. Thesis, Case Institute of Technology, 1963.

b) P.C. Krueger, M.F. Kenney, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 303 (1963).

226a) B.D. Berezin, G.V. Sennikova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 146, 604 (1962).

b) B.D. Berezin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 150, 1039 (1963).

c) B.D. Berezin, G.V. Sennikova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 159, 117 (1964).

227a) I.M. Keen, Platinum Met. Rev., 8, 143 (1964).

b) I.M. Keen, B.W. Malerbi, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1311 (1965).

228) L.J. Boucher, P. Rivera, Inorg. Chem., 19, 1816 (1980).

229) N.P. Farrell, A.J. Murray, J.R. Thornback, D.H. Dolphin, B.R. James, Inorg. Chim. Acta, 28, L144 (1978).

230) D. Dolphin, B.R. James, A.J. Murray, J.R. Thornback, Can. J. Chem., 58, 1125 (1980).

231) C.K. Choy, J.R. Mooney, M.E. Kenney, J. Magn. Reson., 35, 1 (1979).

232) H. Przywarska-Boniecka, Rocz. Chem., 42, 1577 (1968).

233) J.F. Kirner, W. Dow, W.R. Scheidt, Inorg. Chem., 15, 1685 (1976).

234) A.N. Sidorov, I.P. Kotlyar, Opt. Spektrosk., 11, 175 (1961).

235) T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 53, 186 (1975).

236a) R. Taube, Z. Chem., 6, 8 (1966).

b) R. Taube, Pure Appl. Chem., 38, 427 (1974).

237) A.M. Schaffer, M. Gouterman, E.R. Davidson, Theor. Chim. Acta, 30, 9 (1973).

238) B.W. Dale, R.J.P. Williams, C.F. Johnson, T.L. Thorp, J. Chem. Phys., 49, 3441 (1968).

239a) P. Coppens, L. Li, N.J. Zhu, J. Am. Chem. Soc., 105, 6173 (1983).

b) P. Coppens, L. Li, J. Chem. Phys., 81, 1983 (1984).

240a) C.G. Barraclough, R.L. Martin, S. Mitra, R.C. Sherwood, J. Chem. Phys., 53, 1643 (1970).

b) A. Labarta, E. Molins, X. Vinas, T. Tejada, A. Caubet, S. Alvarez, J. Chem. Phys., 80, 444 (1984).

241) W. Haberditzl (Hrsg.), "Magnetochemie", Akademie-Verlag, Berlin 1968.

242) A.B.P. Lever, J. Chem. Soc., 1961, 1821.

243) B.W. Dale, R.J.P. Williams, P.R. Edwards, C.E. Johnson, Trans. Faraday Soc., 64, 620 (1968).

244) P.A. Barrett, D.A. Frey, R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1938, 1157.

245) J.J. Watkins, A.L. Balch, Inorg. Chem., 14, 2720 (1975).

246a) D.V. Stynes, J. Am. Chem. Soc., 96, 5943 (1974).

b) D.V. Stynes, Inorg. Chem., 16, 1170 (1977).

247) F. Pomposo, D. Carruthers, D. Stynes, Inorg. Chem., 21, 4245 (1982).

248a) M.M. Doeff, D.A. Sweigart, Inorg. Chem., 20, 1683 (1981).

b) M.M. Doeff, Ph.D. Thesis, Brown. Univ., Providence, 1983.

249a) D.R. Prasad, G. Ferraudi, Inorg. Chem., 21, 4241 (1982).

b) D.R. Prasad, G. Ferraudi, J. Phys. Chem., 86, 4037 (1982).

c) G.J. Ferraudi, D.R. Prasad, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1984, 2137.

250a) L. Malatesta, F. Bonati, "Isocyanide Complexes of Metals", J. Wiley & Sons, London 1969.

b) A. Vogler, Coordinated Isonitriles, in: I. Ugi (Hrsg.), "Isonitrile Chemistry", Academic Press, New York, London 1971.

c) P.M. Treichel, "Transition Metal-Isocyanide Complexes", in: F.G.A. Stone, R. West (Hrsg.), "Advances in Organometallic Chemistry", Vol. II, Academic Press, New York, London 1973.

d) F. Bonati, G. Minghetti, Inorg. Chim. Acta, 9, 95 (1974).

e) W.P. Fehlhammer, Nachr. Chem. Techn., 30, 187 (1982).

251) R.D. Adams, D.A. Katahira, L.W. Yang, Organometallics, 1, 231 (1982).

252) A. Efraty, I. Feinstein, L. Wackerle, F. Frolow, Angew. Chem., 92, 649 (1980).

253) J.Martinsen, M. Miller, D. Trojan, D.A. Sweigart, Inorg. Chem., 19 ,2162 (1980).

254) D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chotard, J.F. Bartoli, Tetrahedron Lett., 33, 3027 (1978).

255) I.W. Pang, K. Singh, D.V. Stynes, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 132.

256) A.W. Herlinger, T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 93, 1790 (1971).

257) D.V. Stynes, Y.S. Hui, V. Chew, Inorg. Chem., 21, 1222 (1982).

258) D.V. Stynes, K. Singh, B. Ng, S. Wilshire, Inorg. Chim. Acta, 58, 179 (1982).

259) W.Z. Heldt, C.D. Weis, J. Phys. Chem., 67, 1392 (1963).

260) O. Schneider, M. Hanack, Chem. Ber., 116, 2088 (1983).

261) V.S.T. Berckmans, A.F. Holleman, Rec. Trav. Chim., 44, 851 (1925).

262) A.T. Peters, F.M. Rowe, D.M. Stead, J. Chem. Soc., 1943, 233.

263) W. Werner, P. Depreux, J. Chem. Research, 1980, (S) 372, (M) 4513.

264a) H.L. Yale, E.R. Spitzmiller, J. Heterocycl. Chem., 13, 443 (1976).

b) H.L. Yale, J. Org. Chem., 36, 3238 (1971).

265) R.H. DeWolfe, R.C. Newcomb, J. Org. Chem., 36, 3870 (1971).

266) R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn, Angew. Chem., 83, 143 (1971).

267a) I. Ugi, DAS 1 158 500, 6. April 1962.

b) I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, Angew. Chem., 77, 492 (1965).

268) I.N. Juchnovski, I.G. Binev, in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.), "The Chemistry of Functional Groups, Supplement C", John Wiley & Sons, 1983, S. 107.

269) Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen dieser Verbindungen waren zur Zeit der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen.

270a) J.N. Esposito, J.E. Lloyd, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 5, 1979 (1966).

b) T.R. Janson, A.R. Kane, J.F. Sullivan, K. Knox, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 91, 5210 (1969).

c) A.R. Kane, J.F. Sullivan, D.H. Kenny, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 9, 1445 (1970)

271) Y.B. Vysotsky, V.A. Kuzmitsky, K.N. Solovyov, Theoret. Chim. Acta, 59, 467 (1981).

272) A.R. Kane, Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland 1969.

273) T.J. Marks, D.R. Stojakovic, J. Am. Chem. Soc., 100, 1695 (1978).

274) J.E. Maskasky, J.R. Mooney, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 94, 2132 (1972).

275) R.v. Ammon, R.D. Fischer, Angew. Chem., 84 737 (1972).

276) J.E. Maskasky, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 95, 1443 (1974).

277) D.F. Evans, J. Chem. Soc., 1959, 2003.

278) U. Keppeler, W. Kobel, H.-U. Siehl, M. Hanack, Chem. Ber. 118, 2095 (1985).

279) J.D. Kuntz ,Jr., P.v.R. Schleyer, A. Allerhand, J. Chem. Phys., 35, 1533 (1961).

280) W.Z. Heldt, Inorg. Chem., 2, 1048 (1963).

281a) J.A. Connor, T.J. Meyer, B.P. Sullivan, Inorg. Chem., 18, 1388 (1979).

b) L. Dosza, J.E. Sutton, H. Taube, Inorg. Chem., 21, 3997 (1982).

c) E. Singleton, H.E. Swanepoel, Inorg. Chim. Acta, 57, 217 (1982).

282) Zu ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der konformativen Beweglichkeit im Cyclohexylisocyanidsystem nach Koordination an paramagnetischen Verschiebungsreagenzien siehe:

a) R.v. Ammon, R.D. Fischer, B. Kanellakopulos, Chem.Ber., 104, 1072 (1971).

b) R.v. Ammon, B. Kanellakopulos, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 995 (1972).

283) E. Lorch, E. Breitmaier, Chem. Ztg., 99, 87 (1975).

284a) L.F. Farnell, E.W. Randall. E. Rosenberg, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 1078.

b) D.L. Cronin, J.R. Wilkinson, L.J. Todd, J. Magn. Reson., 17, 353 (1975).

c) D. Knol, N.J. Koole, M.J.A. de Bie, Org. Magn. Reson., 213, (1976).

d) B. Crociani, R.L. Richards, J. Organomet. Chem., 144, 85 (1978).

285) R.W. Stephany, M.J.A. de Bie, W. Drenth, Org. Magn. Reson., 6, 45 (1974).

286a) T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda, E. Suito, Spectrochim. Acta, 26A, 1305 (1970).

b) T. Kobayashi, Spectrochim. Acta, 26A, 1313 (1970).

287) F. Cariati, F. Morazzoni, M. Zocchi, J. Chem. Soc, Dalton Trans., 1978, 1018.

288) A.G. Vinogradskii, A.N. Sidorov, Koord, Khim., 5, 800 (1979).

289a) B.Stymne, F.X. Sauvage, G. Wettermark, Spectrochim. Acta, 35A, 1195 (1979).

b) B. Stymne, F.X. Sauvage, G. Wettermark, Spektrochim. Acta, 36A, 397 (1980).

290) F. Steinbach, M. Zobel, J. Chem. Soc, Faraday Trans. I, 1979, 2587.

291) L. Corrsin, B.J. Fax, R.C. Lord, J. Chem. Phys., 21, 1170 (1953).

292) Die Verbindungen 23b-25b wurden für die Durchführung von Vergleichsmessungen freundlicherweise von Dr. W. Kobel zur Verfügung gestellt.

293) K. Fischer, M. Hanack, Angew. Chem. 95, 741 (1983).

294) Eine ausführliche Beschreibung der elektronischen Struktur von Isocyaniden findet sich bei:

a) P. Fantucci, L. Naldini, F. Cariati, V. Valenti, C. Busetto, J. Organomet. Chem., 64, 109 (1974).

b) A.C. Sarapu, R.F. Fenske, Inorg. Chem., 14, 247 (1975).

c) J.A.S. Howell, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, G. Jaouen, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1982, 2533.

295) F.A. Cotton, F. Zingales, J. Am. Chem. Soc., 83, 351 (1961).

296) A. Sacco, F.A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 84, 2043 (1962).

297) T. Boschi, G. Bontempelli, G.A. Mazzocchin, Inorg. Chim. Acta, 37, 155 (1979).

298) H. Kuhn, Chimia, 15, 53 (1961).

299a) B.W. Dale, Trans. Faraday Soc., 65, 331 (1969).

b) P. Ford, F.P. Rudd, R. Gaunder, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 90, 1187 (1969).

300) G.V. Ouedraogo, C. More, Y. Richard, D. Benlian, Inorg. Chem., 20, 4387 (1981).

301a) M.J. Stillman, M.J. Thomson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 70, 790 (1974).

b) A.B.P. Lever, S.R. Pickens, P.C. Minor, S. Licoccia, B.S. Ramasawamy, K. Magnell, J. Am. Chem. Soc., 103, 6800 (1981).

302a) M. Gouterman, J. Chem. Phys., 30, 1139 (1959).

b) M. Gouterman, F.P. Schwarz, P.D. Smith, D.J. Dolphin, J. Chem. Phys., 59, 676 (1973).

303) M. Starke, Wiss. Z. d. Techn. Hochsch. Karl-Marx-Stadt, 20, 865 (1978).

304) I.S. Kirin, V.Ya. Mishin, A.B. Kolyadin, Russ. J. Inorg. Chem., 17, 182 (1972).

305) E.-Ch. Müller, R. Kraft, G. Etzold, H. Drevs, R. Taube, J. Prakt. Chem., 320, 49 (1978).

306) D.D. Eley, D.J. Hazeldine, T.F. Palmer, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, 1808.

307) K. Varmuza, G. Maresch, A. Meller, Monatsh. Chem., 105, 327 (1974).

308) K.L. Busch, R.G. Cooks, Science, 218, 247 (1982).

309) D.E. Games, A.H. Jackson, K.T. Taylor, Org. Mass. Spectrom., 9, 1245 (1974).

310a) J.P. Collman, C.E. Barnes, T.J. Collins, P.J. Brothers, J. Am. Chem. Soc., 103, 7030 (1981).

b) J.P. Collman, C.E. Barnes, P.N. Swepston, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 106, 3500 (1984).

311) N.N. Greenwood, T.C. Gibb (Hrsg.), "Mössbauerspectroscopy", Chapman and Hall, London 1971.

312) A. Hudson, H.J. Whitfield, Inorg. Chem., 6, 1120 (1968).

313) T.H. Moss, A.B. Robinson, Inorg. Chem., 7, 1692 (1968).

314) B.W. Dale, Mol. Phys., 28, 503 (1974).

315a) D.C. Grenoble, H.G. Drickamer, J. Chem. Phys., 55, 1624 (1971).

b) J.S. Srivastava, J.L. Przybylinski, A. Nath, Inorg. Chem., 13, 1562 (1974).

316) J.Blomquist, L.C. Moberg, L.Y. Johansson, R. Larson, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 2287 (1981).

317) B.R. James, K.J. Reimer, J.R. Sams, T.B. Tsin, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 746.

318) G.V. Quedraego, C. More, Y. Richard, D. Benlian, Inorg. Chem.20, 4387 (1981).

319) F. Calderazzo, S. Frediani, B.R. James, G. Pampaloni, K.J. Reimer, J.R. Sams, A.M. Serra, D. Vitali, Inorg. Chem., 21, 2302 (1982).

320) E. Molins, A. Labarta, J. Tejada, A. Caubet, S. Alvarez, Transition Met. Chem., 8, 377 (1983).

321) R. Taube, H. Drews. E. Fluck, P. Kuhn, K.F. Brauch, Z. Anorg. Allg. Chem., 297 (1969).

322) J. Deszi, A. Balazs, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1661 (1969).

323) C.S. Frampton, J. Silver, Inorg. Chim. Acta, 96, 187 (1985).

324) W.R. Scheidt, C.A. Reed, Chem. Rev., 81, 543 (1981).

325) J.W. Buchler, W. Kokisch, P.D. Smith, B. Tonn, Z. Naturforsch., 33b, 1371 (1978).

326a) J.L. Hoard, W.R. Scheid., Proc. Nat. Acad. Sci, U.S., 70, 3919 (1937).

b) J.P. Collman, J.L. Hoard, N. Kim, G. Lang, C.A. Reed, J. Am. Chem. Soc, 97, 2676 (1975).

327) J. Casanova, Jr., N.D. Werner, R.E. Schuster, J. Org. Chem., 31, 3473 (1966).

328) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, Spectrochim. Acta 38A, 1265 (1982).

329a) G. Kortüm, "Reflexionsspektroskopie", Springer-Verlag, Berlin 1969.

b) J.H. Wang, W.S. Brinigar, Proc. Natl. Acad. Sci., 46, 958 (1960).

330) J.C. Dabrowiak, P.H. Merrell, J.A. Stone, D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 95, 6613 (1973).

331) J. Silver, B. Lukas, G. Al-Jaff, Inorg. Chin. Acta, 91, 125 (1984).

332) C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 91, 3988 (1969).

333a) C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 95, 1086 (1973).

b) B.C. Bunker, R.S. Drago, D.N. Hendrickson, R.M. Richman, S.L. Kessell, J. Am. Chem. Soc., 100, 3805 (1978).

c) W. Kaim, Angew. Chem., 95, 201 (1983).

334) M.S. Haddad, D.N. Hendrickson, J.P. Cannady, R.S. Drago, D.S. Bieksza, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979).

335a) G.M. Tom, C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 96, 7827 (1974).

b) J.E. Sutton, P.M. Sutton, H.T. Taube, Inorg. Chem., 18, 1017 (1979).

336) A.P. Szecsy, A. Haim, J. Am. Chem. Soc., 103, 1679 (1981).

337) M. Tanner, A. Lundi, Inorg. Chem., 20, 2348 (1981).

338) D.E. Richardson, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 105, 41 (1983).

339) J.W. Lauher, Inorg. Chim. Acta, 39, 119 (1980).

340a) P.C. Ford, R.E. Clarke, Inorg. Chem., 9, 495 (1970).

b) C.P. Guengerich, K. Schug, J. Am. Chem. Soc., 99, 3298 (1977).

341) Eine ausführliche Beschreibung der elektronischen Struktur von Cyaniden findet sich bei:

a) D.F. Shriver, Struc. Bond., 1, 33 (1966).

b) E. Clementi, D. Klint, J. Chem. Phys., 50, 4899 (1969).

c) M.H. Palmer, W. Moyes, M. Spiers, J. Mol. Struc., 62, 165 (1980).

d) M.I. Bán, I. Bálint, M. Révész, Inorg. Chim. Acta, 57, 119 (1982).

342) E.L. Pace, L.J. Noe, J. Chem . Phys., 49, 5317 (1968).

343a) C. Garrigou-Lagrange, J.-M. Lebas, M.-L. Josien, Spectrochim. Acta, 12, 305 (1958).

b) C.G. Barraclough, H. Bissett, P. Pitman, P. Thistlethwaite, Aust. J. Chem., 30, 753 (1977).

c) Ma.C. Castro-Pedrozo, G.W. King, J. Mol. Spec., 73, 386 (1978).

344) O. Schneider, M. Hanack, Angew. Chem., 95, 804 (1983).

345) H. Yokobayashi, K. Nagase, K. Sone, Bull. Chem. Soc. Jap., 51, 2569 (1978).

346) L.A. Franks, A.J. Merker, K.K. Innes, J. Mol. Spec., 26, 458 (1968).

347) G.H. Spencer,Jr., P.C. Cross, K.B. Wiberg, J. Chem. Phys., 35, 1939 (1961).

348) J.R. McDivitt, G.L. Humphrey, Spectrochim. Acta, 30A, 1021 (1974).

349) R.M. Hochstrasser, D.S. King, J. Am. Chem. Soc., 97, 4760 (1975).

350) F. Calderazo, G. Pampaloni, D. Vitali, I. Collamati, G. Dessy, V. Fares, J. Chem. Soc. Dalton, 1980, 1965.

351a) P. Klaboe, Spectrochim. Acta, 25A, 1437 (1969).

b) M.J. Hitch, S.D. Ross, 25A, 1041 (1969).

352) I.V. Aleksandrov, V.S. Bobovich, V.G. Maslov, A.N. Sidorov, Opt. Spectrosk., 37, 467 (1974).

353) C.A. Melendres, V.A. Maroni, J. Raman Spectrosc., 15, 319 (1984).

354) S.R. Wade, G.R. Willey, Inorg. Chim. Acta, 72, 201 (1983).

355) H. Lynton, E.G. Cox, J. Chem. Soc., 1956, 4886.

356) W. Kalz, Dissertation, Kiel 1984.

357) A.H. Norbury, Inorg. Chem. Radiochem., 17, 232 (1975).

358) R.A. Bailey, S.L. Kozak, T.W. Michelsen, W.N. Mills, Coord. Chem. Rev., 6, 407 (1971).

359) P.C.H. Mitchell, R.J.P. Williams, J. Chem. Soc., 1960 1912.

360) R.J.H. Clark, C.S. Williams, Spectrochim. Acta, 22, 1081 (1966).

361) E. König, K. Madeja, K.J. Watson, J. Am. Chem. Soc., 90, 1146 (1968).

362) C. Hedtmann-Rein, persönlich Mitteilung.

363) W.R. Scheidt, Y.J. Lee, D.K. Geiger, K. Taylor, K. Hatano, J. Am. Chem. Soc., 104, 3367 (1982).

364) H. Ogoshi, E. Watanabe, Z. Yoshida, J. Kincade, G. Nakamoto, J. Am. Chem. Soc., 95, 2845 (1973).

365) W.R. Scheidt, C.A. Reed, Chem. Rev., 81, 543 (1981).

366a) W.R. Scheidt, D.K. Geiger, K.J. Haller, J. Am. Chem. Soc., 104, 495 (1982).

b) W.R. Scheidt, Y.J. Lee, W. Luangdilok, K.J. Haller, K. Anzai, K. Hatano, Inorg. Chem., 22, 1516 (1983).

367) B.N. Diel, T. Inabe, N.K. Jaggi, J.W. Lyding, O. Schneider, M. Hanack, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, L.H. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 106, 3207 (1984).

368) Ein Teil der Ausgangsverbindungen 53, 54 und 55 wurden von Dr. O. Schneider synthetisiert und für weitergehende Charakterisierungen freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

369) J.A. Ibers, L.J. Pace, J. Martinsen, B.M. Hoffman, Struct. Bonding, 50, 47 (1983).

370a) H.J. Uth, D. Wöhrle, Bremer Briefe zur Chemie, 1, 3 (1977).

b) H.J. Uth, D. Wöhrle, Bremer Briefe zur Chemie, 2, 5 (1978).

371) R.W. Soukup, Ch. Unserer Zeit, 17, 129/163 (1983).

372) A.B.P. Lever, P.C. Minor, Proc. Conf. Cood. Chem 9th, 1983, 241.

373) T.J. Marks, D.W. Kalina in loc. cit. 115, Vol. 1, S. 197.

374) D.R. Stojakovic, Ph.D. Thesis, Northwestern University, 1978.

375a) R.C. Teitelbaum, S.L. Ruby, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 7569 (1979).

b) R.C. Teitelbaum, S.L. Ruby, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 102, 3322 (1980).

376) J.R. Ferraro, Coord. Chem. Rev., 43, 203 (1982).

377) H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem., 507, 35 (1983).

378) A.B.P. Lever, H.B. Gray (Hrsg.), "Iron Porphyrins", Vol. 1,2, Addison-Wesley Publ. Co., New York 1983.

379) A.B.P. Lever, J.P. Wilshire, Inorg. Chem., 17, 114 (1978).

380) M. Mossoyan-Deneux, D. Benlian, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 635 (1981).

381a) O. Contamin, E. Levart, M. Savy, J. Electroanal. Chem., 115, 267 (1980).

b) C. A. Melendres, C.B. Rios, X. Feng, R. McMasters, J. Phys. Chem., 87, 3526 (1983).

c) C.A. Melendres, S.Q. Xu, J. Electrochem. Soc., 131, 466 (1984).

382) A. Czerwinski, J.R. Schrader, H.B. Mark, Jr., Anal. Chem., 56, 1039 (1984).

383) J. Eiffler, Dissertation, Universität Freiburg, 1982.

384a) E.A. Orthmann, V. Enkelmann, G. Wegner, Makromol. Chem. Rapid Commun., 4, 687 (1983).

b) E. Orthmann, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1983.

385) M. Mossoyan-Deneux, D. Benlian, M. Pierrot, A. Fournel, J.P. Sorbier, Inorg. Chem., im Druck.

386) P.N. Moskalev, G.N. Shapkin, A.N. Darovskikh, Russ. J. Inorg. Chem., 24, 188 (1979).

387) L.B. Coleman, Rev. Sci. Instrum., 49, 58 (1978).

388) Eine umfassende Diskussion der Leitfähigkeitsmessung an gepressten Pulvern findet sich in loc. cit. 38, Kap. 3.4.

389) D. Wöhrle, G. Koßmehl, G. Manecke, Makromol. Chem., 154, 111 (1972).

390) A. Uhlir,Jr., The Bell System Technical Journal, 1955, 105.

391a) K. Seeger (Hrsg.), "Semiconductor Physics", Springer-Verlag, Wien 1973, S. 483.

b) F. Kohlrausch (Hrsg.), "Praktische Physik", Bd.1, Teubner, Stuttgart 1968.

392a) L.J. Van der Pauw, Philips Techn. Rundschau, 20, 230 (1958).

b) L.J. Van der Pauw, Philips Res. Repts., 13, 1 (1958).

393a) W. Stöffler, Arbeiten zur Dissertation.

b) Bei Verbindungen deren spezifischer Widerstand im Bereich des Eingangswiderstands des Spannungmeßgerats liegt, wird zur Messung des Spannungsabfalls im Vierkontakt-Experiment (vgl. Abb. 93) das Digitalmultimeter Keithley 177 (Eingangswiderstand $10^7\,\Omega$) in Verbindung mit einem vorgeschalteten hochohmigen Differenzverstärker ($10^{12}\,\Omega$) betrieben.

394) P. Day, G. Scregg, R.J.P. Williams, Nature, 197, 589 (1963).

395) A. Lange, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1985.

396a) M. Lagues, C. Sauterey, J. Phys. Chem., 84, 3503 (1980).

b) C.H. Seager, G.E. Pike, Phys. Rev. B, 10, 1435 (1974) und dort zitierte Literatur.

c) S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys., 45, 574 (1973) und dort zitierte Literatur.

397) H. Akamatu, H. Inokuchi, in: H.Kallmann, M Silvers (Hrsg.), "Electrical conductivity in organic solids", Interscience Publ., New York 1961, S. 277.

398) G.J. Ashwell, D.D. Eley, M.R. Willis, Pr. Nauk. Inst. Chem. Org. Fiz. Politech. Wroclaw, 7, 283 (1974), CA 83 20083w.

399) N.F. Mott, Phil. Mag., 19, 835 (1969).

400) P. Sheng, Phys. Rev., B21, 2180 (1980).

401) J.-W. Park, A.J. Heeger, M.A. Druy, A.G. MacDiarmid, J. Chem. Phys., 73, 946 (1980).

402a) N.F. Mott (Hrsg.), "Metal-Insulator Transitions", Taylor and Francis, London 1974, S. 30.

b) Movaghar, W. Shirmacher, J. Phys., C14, 859 (1981).

403) S.L. Ruby, Mössbauer Eff. Methodol., 8, 263 (1973).

404a) W. Schöninger, Microchim. Acta, 1955, 128; 1956, 869.

b) T. Leipert, Microchem. Pregl. Festschrift, 1929, 266.

c) H. Wagner, Microchim. Acta, 1957, 19.

405a) J.A. Riddick, W.B. Bunger, "Organic Solvents", 3. Aufl., Wiley Intersience, New York 1977.

b) W. Bunge in: Houben Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band 1/2, S. 765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959.

406a) A. Hantsch, M. Lehmann, Ber., 33, 3668 (1900)

b) loc. cit. 347.

407) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981.

LEBENSLAUF

Uwe Siegfried Keppeler, geboren am 16. November 1956 in Unterhausen, Sohn des Elektrikers Albert Keppeler und seiner Ehefrau Luise, geb. Rohe.

1963 - 1966	Grundschule in Unterhausen
1966 - 1975	Math.-naturwiss. Gymnasium Pfullingen
Juli 1975	Reifeprüfung
ab Okt. 1975	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
April 1978	Vordiplom
Juli 1981	Diplom
Sept. 1981 - Mai 1982	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack mit dem Thema: Synthese von (μ-3,3'-Dimethyl-4,4'-bipyridinphthalocyaninatoeisen(II)-Polymeren und Untersuchung ihrer Leitfähigkeit
Juni 1982 - Jan. 1985	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. M. Hanack am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Juli 1983	Eheschließung mit Edeltraud Gauch aus Engstingen
Oktober 1984	Geburt von Sohn Michael

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer, Brendle, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Rieker, Rundel, Seelig, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Zeil.

difo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 43 21